

INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA
ESCOLA SUPERIOR AGRÁRIA

Lição

Processos de Separação por Membranas
Fundamentos e Aplicações na Indústria Alimentar

Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo

Doutora em Engenharia Agro-industrial, Universidade de Lisboa

Prof.^a Adjunta do Instituto Politécnico de Beja

Beja, 2017

Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo

Profª Adjunta do IPBeja

Lição

Processos de Separação por Membranas Fundamentos e Aplicações na Indústria Alimentar

Lição apresentada no âmbito das Provas Públicas de Avaliação da Competência Pedagógica e Técnico-Científica na área CNAEF das Indústrias Alimentares - Engenharia de Processos, para efeitos de admissão à categoria de Professor Coordenador, de acordo com:

- (i) Despacho N.º 51/PIPB/2017 do Instituto Politécnico de Beja, para a Escola Superior Agrária;
- (ii) O n.º 5 do artigo 8.º-A do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto na redacção dada pela Lei n.º 7/2010, de 13 de maio;
- (iii) O disposto nos n.ºs 8 a 11 do artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 207/2009 de 31 de agosto, na redacção dada pela Lei n.º 7/2010, de 13 de maio;
- (iv) O disposto nos artigos 21.º a 24.º-A do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto, que aprovou o Estatuto da Carreira do Pessoal Docente do Ensino Superior Politécnico;
- (v) O disposto no artigo 2.º do Regulamento das Provas Públicas de Avaliação de Competência Pedagógica e Técnico-Científica, homologado em 19 de Março de 2012 e aprovado na reunião n.º 58 do plenário do Conselho Técnico Científico do Instituto Politécnico de Beja, em 18 de Janeiro de 2012.

LIÇÃO
Processos de Separação por Membranas
Fundamentos e Aplicações na Indústria Alimentar

JÚRI

Presidente

Professor Doutor João da Silva Boavida Canada,
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Beja

Membros efectivos

Professora Doutora Aida Maria Gonçalves Moreira da Silva,
Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Coimbra

Professor Doutor Carlos Dias Pereira,
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Coimbra Professor Doutor

Professora Doutora Célia Maria Brito Quintas,
Professora Coordenadora da Universidade do Algarve

Professor Doutor Luís Pedro Mota Pinto de Andrade,
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Castelo Branco

Professora Doutora Raquel de Pinto Ferreira Guiné,
Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Viseu

Membros suplentes

Professor Doutor António José Faria Raimundo,
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Santarém

Professor Doutor Jorge Alberto Guerra Justino,
Professor Coordenador Principal do Instituto Politécnico de Santarém

Índice

Apresentação	iii
1 Enquadramento Pedagógico da Lição	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos Educacionais	1
1.3 Plano da Lição	2
1.4 Metodologia/Recursos a Utilizar	2
2 Desenvolvimento do Tema da Lição	3
2.1 Introdução	3
2.2 Processos de Separação com Membranas	4
2.3 Tipos de Processos de Separação com Membranas	8
2.4 Membranas	10
2.4.1 Estrutura das Membranas	10
2.4.2 Materiais Usados no Fabrico de Membranas	12
2.4.3 Módulos de Membranas	15
3 Desempenho das Membranas e dos Processos	21
3.1 Características dos Solutos	22
3.1.1 Tamanho e Forma dos Solutos	22
3.1.2 Presença de Outros Solutos	23
3.2 Características das Membranas	24
3.3 Colmatação e Polarização de Concentração	24
3.3.1 Colmatação	25
3.3.2 Polarização de Concentração	27
3.4 Parâmetros Operatórios e Microambiente	33
3.5 Osmose	33
4 Processos de Separação com Membranas Controlados pela Pressão	37
4.1 Transporte Através de Membranas	38
4.1.1 Transporte em Mebranas Porosas	39
4.1.2 Transporte em Membranas Não Porosas	42
4.2 Comparação entre os Vários Processos Membranares	47
4.2.1 Microfiltração e Ultrafiltração	48
4.2.2 Nanofiltração e Osmose Inversa	49

5	Aplicações dos Processos de Separação com Membranas na Indústria Alimentar	51
5.1	Laticínios	51
5.2	Produtos Alimentares Fermentados	53
5.3	Produtos Alimentares Não Fermentados	54
5.4	Processos Emergentes	55
	Bibliografia	57
Anexo I	Planeamento Temporal da Lição	59
Anexo II	Ficha de Trabalho	61

Apresentação

Esta lição, focada no tema “Processos de Separação com Membranas–Fundamentos e Aplicações na Indústria Alimentar”, surge no âmbito da prestação de Provas Públicas de Avaliação da Competência Pedagógica e Técnico-Científica para acesso à categoria de Professor Coordenador (art. 8ºA, nº5, do Decreto Lei nº 207/2009, de 31 de Agosto, na versão da Lei nº 7/2010, de 13 de Maio).

Este documento está estruturado em duas partes, sendo a primeira relativa ao enquadramento pedagógico da lição e, a segunda, ao desenvolvimento detalhado do tema proposto.

Lista de Figuras

2.1	Espetro de Filtração	5
2.2	Representação esquemática de um processo de separação com membranas	6
2.3	Comparação entre os modos frontal e tangencial de introdução da alimentação	7
2.4	Filtro Convencional	7
2.5	Membrana	7
2.6	Estrutura das Membranas	12
2.7	Estrutura de uma membrana cerâmica obtida por microscopia eletrônica de varrimento, SEM	15
2.8	Módulo de pratos planos	16
2.9	Módulo enrolado em espiral	17
2.10	Módulo tubular	17
2.11	Módulo de fibras ocas	18
2.12	Principais arranjos de módulos capilares ou de fibras ocas	18
3.1	Influência dos tamanhos relativos componente-poro na permeação através do poro	23
3.2	Influência dos fenômenos de polarização de concentração e colmatção nos fluxos de permeação	25
3.3	Principais tipos de resistência ao transporte através de uma membrana .	26
3.4	Perfil de concentrações em estado estacionário na fase adjacente à membrana	28
3.5	Influência de parâmetros operatórios e da concentração do soluto nos fluxos de permeação	31
3.6	Osmose e pressão osmótica	34
4.1	Mecanismo de separação por exclusão molecular	40
4.2	Permeação de um componente através de uma membrana, de acordo com o modelo do fluxo através de poros	41
4.3	Permeação de um componente através de uma membrana, de acordo com o modelo da solução-difusão	43
4.4	Representação esquemática do modelo da solução-difusão	44

Lista de Tabelas

2.1	Algumas características dos principais processos de separação com mem- branas	9
2.2	Materiais poliméricos mais frequentemente usados no fabrico de membranas	13
2.3	Comparação entre os vários módulos	20
4.1	Principais características dos processos controlados pela pressão	38

1. Enquadramento Pedagógico da Lição

1.1 Introdução

Esta lição está focalizada no tema dos Processos de Separação com Membranas aplicados à indústria alimentar, um dos tópicos do programa da disciplina de Processos de Separação. Esta disciplina faz parte do curriculum do 2º semestre do 2º ano do Curso de Licenciatura em Ciência e Tecnologia dos Alimentos da Escola Superior Agrária, do Instituto Politécnico de Beja. Os principais itens do programa desta disciplina são: (i) fundamentos da transferência de massa; (ii) extração (sólido-líquido, líquido-líquido e supercrítica); (iii) destilação; (iv) filtração frontal; (v) separação por membranas. A disciplina tem uma carga horária de 4 horas por semana, distribuídas em aulas teóricas (1 hora) e 3 horas de aulas teórico-práticas (resolução de problemas) e/ou práticas laboratoriais.

Os processos de separação com membranas são usados numa vasta gama de aplicações nas indústrias alimentar, farmacêutica, medicina, valorização de subprodutos, tratamento de águas, surgindo, cada vez mais, novas e interessantes aplicações em simultâneo com o desenvolvimento de materiais membranares e equipamentos. Torna-se portanto fundamental que este assunto faça parte da formação dos estudantes, futuros licenciados na área alimentar.

O estudo dos processos de separação com membranas tem por base os fenómenos de transferência de massa entre duas fases através de uma membrana, pelo que, antes desta lição, os alunos já se encontram familiarizados com os fundamentos da transferência de massa. Estes, foram iniciados no âmbito da disciplina de Fenómenos de Transferência, do 1º ano, e depois aprofundados no início da disciplina de Processos de Separação.

1.2 Objetivos Educacionais

Após esta lição o estudante deve:

- compreender o que são processos de separação com membranas;
- saber distinguir os processos de separação controlados pela pressão estudados ;
- compreender os principais fenómenos que podem afetar o desempenho destes processos e como os minimizar;
- conhecer as suas aplicações atuais mais importantes na indústria alimentar.

1.3 Plano da Lição

A lição desenvolve-se com base nos seguintes tópicos:

- (i) Definição de processos de separação com membranas e comparação com a filtração frontal;
- (ii) Importância e abrangência dos processos de separação com membranas em diferentes áreas do conhecimento, focando os aspetos mais positivos da sua integração na indústria alimentar;
- (iii) Tipos de membranas e módulos;
- (iv) Fatores que afetam o desempenho das membranas e processos membranares;
- (v) Processos de separação com membranas controlados pela pressão: transporte através de membranas e principais mecanismos de separação; características destes processos;
- (vi) Aplicações dos processos de separação com membranas na indústria alimentar.

1.4 Metodologia/Recursos a Utilizar

O método utilizado é principalmente expositivo, com apresentação de power point, no qual se salientam os aspetos mais importantes da temática, de forma a suscitar o interesse e a participação dos estudantes. Apresentam-se exemplos práticos de forma a concretizar melhor os vários tópicos apresentados. No final da aula é fornecida ao estudante uma Ficha de Trabalho sumativa.

2. Desenvolvimento do Tema da Lição

2.1 Introdução

Os processos de separação com membranas são utilizados na indústria alimentar há mais de 30 anos. O principal marco histórico que possibilitou a sua expansão a nível industrial foi o desenvolvimento das primeiras membranas assimétricas por Loeb-Sourirajan, em 1962 (Cheryan, 1998).

Nas ultimas duas décadas, o mercado da tecnologia de membranas na indústria alimentar atingiu cerca de € 800-850 milhões de euros, sendo atualmente o segundo maior mercado, logo após o tratamento de águas e águas residuais, incluindo a dessalinização (Lipnizki, 2010). Várias centenas de milhares de metros quadrados de área de membrana estão atualmente a operar em todo o mundo, sendo que a maior parte desta área corresponde aos processos de separação com membranas controlados pela pressão: ultrafiltração (35%), microfiltração (33%), nanofiltração e osmose inversa (30%). Outros processos de separação com membranas, como contactores de membrana, eletrodialise e pervaporação, ocupam apenas uma pequena parcela de mercado (Lipnizki, 2010).

A maior parte das aplicações existentes encontra-se na indústria de laticínios (concentração de proteína do soro, padronização da proteína do leite), logo seguidas das indústrias de bebidas (vinho, cerveja, vinagre, sumos de fruta) e ovoprodutos (Marella *et al.*, 2013).

A integração dos processos de separação com membranas na indústria alimentar introduziu diversas melhorias, tais como (Daufin *et al.*, 2001):

- (i) Simplificação dos diagramas de fabrico em alimentos tradicionais, através da substituição de duas ou mais etapas, com melhoria do desempenho dos processos (por exemplo, na clarificação de sumos) e obtenção de produtos de qualidade superior, dado que é possível utilizar condições operatórias suaves (temperaturas baixas).
- (ii) Inovação em processos e/ou desenvolvimento de novos produtos que satisfaçam as necessidades do consumidor, em termos de segurança, novidade, diversidade e qualidade.
- (iii) Em termos ambientais, estes processos são considerados limpos, uma vez que podem substituir o uso de materiais poluentes (por exemplo, as terras de diatomáceas, na clarificação de vinhos, cerveja, sumos de fruta); adicionam

valor a co-frações (caso do soro produzido durante o fabrico de queijo); são muito adequados para o tratamento de efluentes industriais (condensados da evaporação, ultrafiltrados, nanofiltrados, salmouras e soluções de limpeza usadas no CIP) e de águas residuais domésticas.

- (iv) Competitividade com outros processos de concentração (térmicos) e de separação (decantação, centrifugação, filtração, cromatografia), devido à facilidade de implementação, possibilidade de serem usados módulos compactos, boa automação.

Desta forma, os processos de separação com membranas proporcionam na indústria alimentar três grandes benefícios: segurança alimentar, competitividade e compatibilidade ambiental.

2.2 Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação com membranas são processos de filtração que permitem a separação de sólidos dissolvidos ou no estado coloidal em amostras líquidas ou a separação de componentes, também de pequenas dimensões, presentes em misturas gasosas. A utilização destes processos permite expandir o âmbito de aplicação da operação de filtração frontal (ou convencional) à separação de componentes de dimensões muito menores do que as partículas usualmente separadas na filtração frontal, conforme se pode observar no espectro de filtração apresentado na Figura 2.1 Na filtração de partículas é utilizada a filtração frontal, mas à medida que as dimensões dos componentes a separar são cada vez mais pequenas, o processo de filtração mais adequado é a separação com membranas (desde a microfiltração até à osmose inversa).

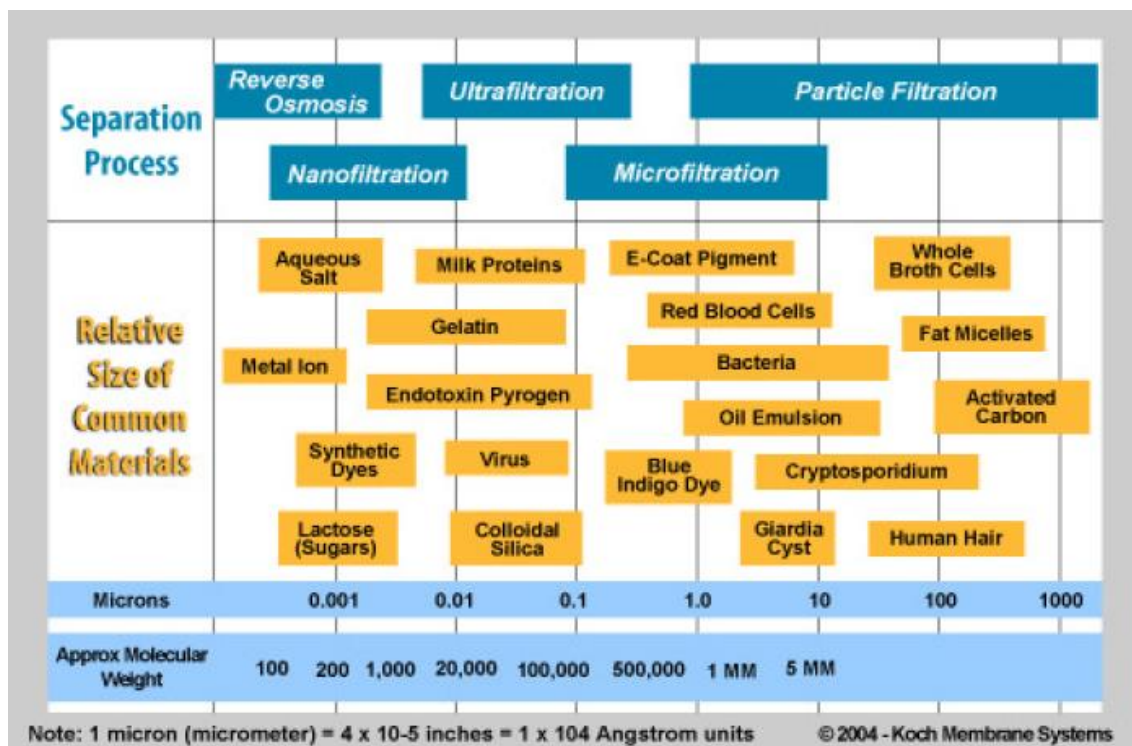


Figura 2.1: Espectro de filtração

Uma das principais características deste tipo de processos é o facto da alimentação ser introduzida tangencialmente à membrana (filtro), enquanto na filtração frontal é introduzida perpendicularmente ao filtro. Daqui resulta que na filtração frontal a alimentação dá origem a uma única corrente, o filtrado, enquanto na separação com membranas, a alimentação tangencial origina duas correntes: o permeado, corrente que contem os componentes que permeiam através da membrana e o retentado (retido ou concentrado), corrente que contem os componentes preferencialmente retidos pela membrana (Figura 2.2). O retentado pode ser total ou parcialmente recirculado, conforme se pode observar na Figura 2.2.

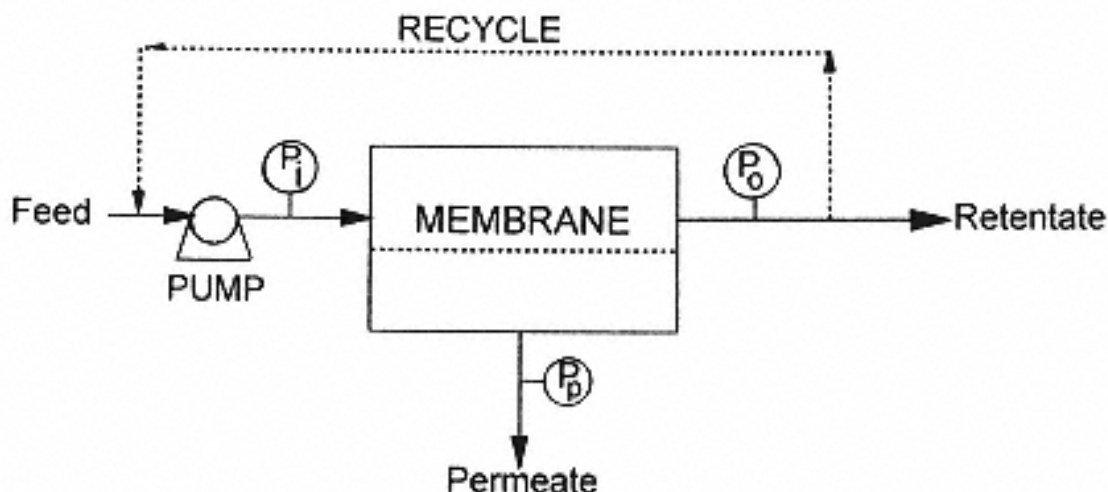


Figura 2.2: Representação esquemática de um processo de separação com membranas (Cheryan, 1998)

Uma consequência muito importante do modo de introdução tangencial da alimentação é a melhoria da produtividade destes processos, comparativamente aos processos de filtração frontal. O facto de, na filtração frontal, a alimentação ser introduzida na direção perpendicular ao filtro conduz à formação de um bolo de filtração, cuja espessura aumenta com o tempo, pelo que os fluxos de permeação são drasticamente reduzidos. Na separação por membranas, o escoamento paralelo limita a acumulação de substâncias retidas sobre a membrana, devido às tensões de cisalhamento originadas pelo fluxo tangencial, o que permite manter um fluxo constante ao longo do tempo (Figura 2. 3).

Para além das diferenças referidas, o tipo de filtros utilizados na filtração frontal é diferente das membranas. Aqueles, são utilizados para filtração em profundidade, assim designada porque a remoção das partículas pode ocorrer não só à superfície como a várias profundidades dentro do material filtrante. A matriz destes filtros é, em geral, constituída por fibras dispostas aleatoriamente, formando uma espécie de labirinto tortuoso de canais através dos quais o fluido escoar. As partículas insolúveis ou de natureza coloidal são removidas por aprisionamento na rede de canais ou por adsorção na própria matriz, pelo que estes filtros funcionam como depositários de partículas.

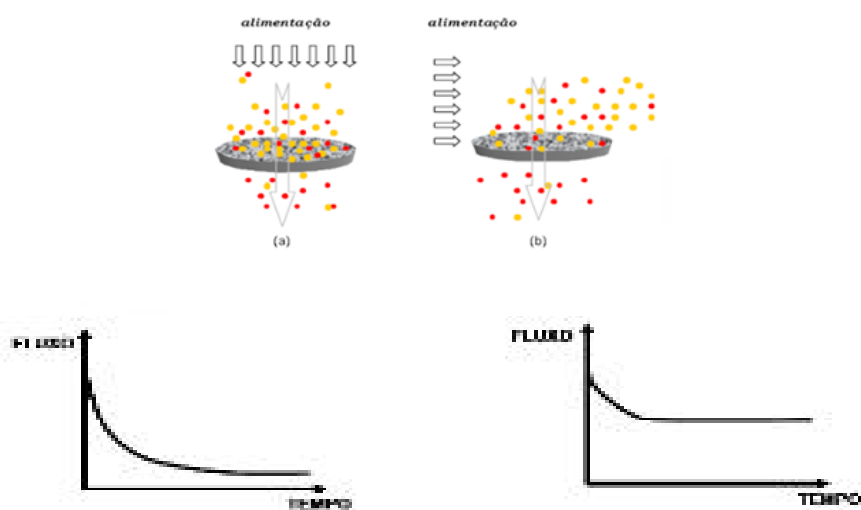


Figura 2.3: Comparação entre os modos frontal e tangencial de introdução da alimentação

Em contraste com os filtros de profundidade, nas membranas, os componentes ficam retidos à superfície num filme fino, designada camada ativa ou pele, sendo assim possíveis taxas de recuperação dos componentes retidos muito mais elevadas. A sua estrutura é usualmente mais rígida, uniforme e contínua, com poros cujo tamanho é controlado com maior rigor durante a sua manufatura. Estas características oferecem resistência à migração de material e dificultam o crescimento de microrganismos através deles. As Figuras 2.4 e 2.5 representam esquematicamente a estrutura usual dos filtros convencionais e das membranas, nas quais se pode observar a retenção das partículas à superfície e no interior, no caso dos filtros convencionais, enquanto a retenção é apenas superficial no caso dos filtros de membrana.

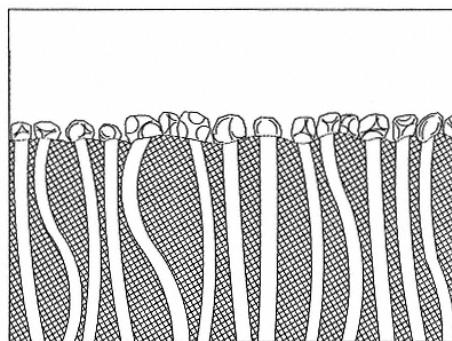
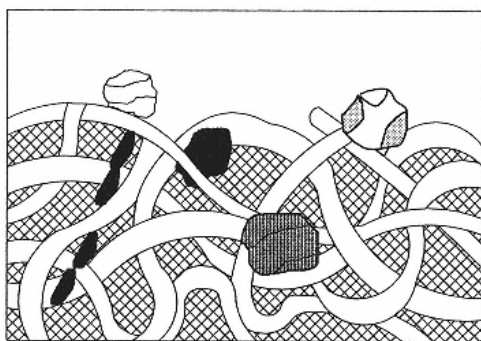


Figura 2.4: Filtro convencional (Cheryan, 1998) Figura 2.5: Membrana (Cheryan, 1998)

2.3 Tipos de Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação com membranas podem ser classificados de acordo com a força motriz que controla a taxa de transferência de massa dos componentes individuais, de uma fase para outra. Estas forças motrizes podem ser de várias naturezas como: gradientes de concentração, de temperatura, de pressão e campos de força externos, conforme apresentado na Tabela 2.1. Em todos eles, a separação ocorre através de uma membrana, a qual atua principalmente como uma barreira seletiva, porque permite a passagem de alguns componentes da mistura, retendo outros. A diferença de permeabilidade (transporte através de membrana) entre os componentes da mistura é devida a diferenças de tamanho (relação entre o raio médio do poro da membrana e tamanho do soluto a separar) e/ou seletividade química para o material membranar (relação entre as características químicas do soluto e do material membranar). Estas características das membranas, semipermeabilidade e permoseletividade, são-lhes conferidas pela presença na sua estrutura de poros e de grupos ionogénicos (Cheryan, 1998).

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas características dos principais processos de separação com membranas utilizados na indústria alimentar. Para além dos processos controlados pela pressão, microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), cuja presença na indústria é predominante, há outros, como a eletrodialise, a pervaporação e os contactores de membranas que ainda não têm implantação a nível industrial. Por exemplo, a eletrodialise muito embora esteja completamente estabelecida nos vinhos, em termos comerciais a sua expressão é muito pequena, em comparação com os processos de MF, UF, NF e OI (Lipnizki, 2010).

Tabela 2.1: Algumas características dos principais processos de separação com membranas

Processo	Força motriz	Retentado	Permeado
Microfiltração	ΔP	Microrganismos (bactérias, vírus), matéria gorda e/ou outras partículas em suspensão, água	Solutos dissolvidos; substâncias coloidais (proteínas), água
Ultrafiltração	ΔP	Macromoléculas (proteínas, polissacáridos); água	Moléculas pequenas (mono e dissacáridos), água
Nanofiltração	ΔP	Moléculas pequenas, como pequenos péptidos e açúcares e iões (bivalentes), água	Iões monovalentes (principalmente), água
Osmose inversa	ΔP	Todos os solutos, água	Água
Eletrodialise	ΔE	Solutos não iónicos, água	Solutos iónicos, água
Pervaporação	Δp ou Δc	Moléculas não voláteis, água	Pequenas moléculas voláteis, água
Contactores de membranas/destilação osmótica	Δc ou Δp	Fase gasosa (CO ₂)	Água, sumo, cerveja, com CO ₂

Legenda: ΔP – gradiente de pressão total; Δp ou Δc – gradientes de pressão parcial ou concentração; ΔE – gradiente de potencial eléctrico (adaptado de Mulder, 1996; Cheryan, 1998).

Os processos de separação com membranas podem ser usados com diferentes objetivos, tais como:

- (i) **Concentrar:** quando o componente desejado está presente em baixa concentração, sendo necessário remover o solvente para o poder valorizar; neste caso, o retentado é a fração de interesse;
- (ii) **Purificar/isolar:** para eliminar componentes indesejáveis (caso do tratamento de águas);
- (iii) **Fracionar:** para separar uma mistura em dois ou mais componentes desejados; neste caso, quer o retentado quer o permeado contêm componentes com interesse;
- (iv) **Acelerar reações** (biorreatores de membranas): através da remoção de produtos, como é o caso da fermentação alcoólica, onde a tecnologia de membranas é utilizada para a remoção do álcool.

2.4 Membranas

As membranas podem ser classificadas, quanto à sua natureza, em biológicas (vivas e não vivas) ou sintéticas. Estes dois tipos diferem completamente, quer na estrutura, quer na funcionalidade. No âmbito deste curso, irão estudar-se apenas as membranas sintéticas.

2.4.1 Estrutura das Membranas

As membranas sintéticas, de acordo com a sua ultra-estrutura, podem ser classificadas como: simétricas e assimétricas (ou membranas com pele), conforme Figura 2.6.

As membranas simétricas incluem as membranas microporosas e as homogéneas (densas e não porosas). As membranas microporosas podem ainda subdividir-se em isotrópicas, quando os poros têm o mesmo tamanho ao longo de toda a espessura da membrana, e anisotrópicas, quando o tamanho dos poros é variável (Cheryan, 1998). As membranas homogéneas são constituídas por filmes densos que permitem a separação de moléculas de dimensões semelhantes, devido ao facto das suas concentrações ou solubilidades serem muito diferentes na matriz da membrana. A espessura das membranas simétricas pode variar aproximadamente desde 10 – 200 μm , sendo a resistência à transferência de massa determinada pela espessura total da membrana. Desta forma, quanto mais fina for a membrana maior será a taxa de permeação (Mulder, 1996). Estas

membranas são aplicadas na microfiltração e podem ser classificadas, numa escala absoluta, através do seu diâmetro de poro equivalente máximo. Por exemplo, uma membrana com um diâmetro de poro de $0.45\ \mu\text{m}$, não permite a passagem de qualquer espécie de tamanho superior a este valor (Cheryan, 1998). De acordo com o processo de fabrico utilizado, existem membranas de microfiltração com poros de dimensões variáveis, desde $0.02\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$. No entanto, o bloqueamento dos poros é muito frequente com este tipo de membranas, o que tem como consequência reduções drásticas dos fluxos de permeação, logo a partir dos instantes iniciais.

As membranas homogéneas são principalmente aplicadas na permeação gasosa e na pervaporação, nas quais se utilizam membranas poliméricas, e na electrodialise, na qual se usam membranas preparadas a partir de resinas permutadoras de iões.

As membranas assimétricas são caracterizadas por possuírem uma película muito fina na sua superfície, de espessura em geral variável desde 0.1 a $0.5\ \mu\text{m}$, designada por pele ou camada ativa, a qual assenta numa camada(s) porosa de suporte, cuja espessura pode variar entre 100 a $200\ \mu\text{m}$ (Cheryan, 1998, Mulder, 1996). A separação ocorre apenas à superfície, na camada ativa, ficando retidos os componentes cuja massa molar seja superior ao peso molecular de corte (molecular weight cut-off - MWCO) da membrana, o qual é definido como a massa molar que é 90% rejeitada por essa membrana. Este conceito é aplicado pelos fabricantes de membranas, principalmente de UF, para a sua caracterização. Por exemplo, se o MWCO de uma membrana for de $10\ \text{kDa}$, isso significa que teoricamente os componentes cujas massas molares sejam superiores a este valor terão uma rejeição pela membrana de 90%. Nestas membranas, o bloqueamento de poros é mais raro, embora estejam também sujeitas a fenómenos de colmatção e/ou a polarização de concentração. O processo de fabrico das membranas conduz ainda à obtenção de duas sub-estruturas diferentes: as membranas designadas por assimétricas integrais e as membranas assimétricas não-integrais, fazendo parte destas ultimas as membranas compósitas. As membranas assimétricas integrais são obtidas a partir dum único polímero formando-se a camada ativa durante o próprio processo de manufatura. As membranas compósitas, também designadas por compósitas de película fina, de camada fina ou ultrafina foram desenvolvidas a partir do final dos anos 70. Nestas membranas, a camada ativa é fabricada com um polímero (ou outro material) diferente daquele que é usado nas camadas de suporte e em várias etapas, o que torna possível otimizar cada uma delas, de uma forma independente. Estas membranas são usadas em ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

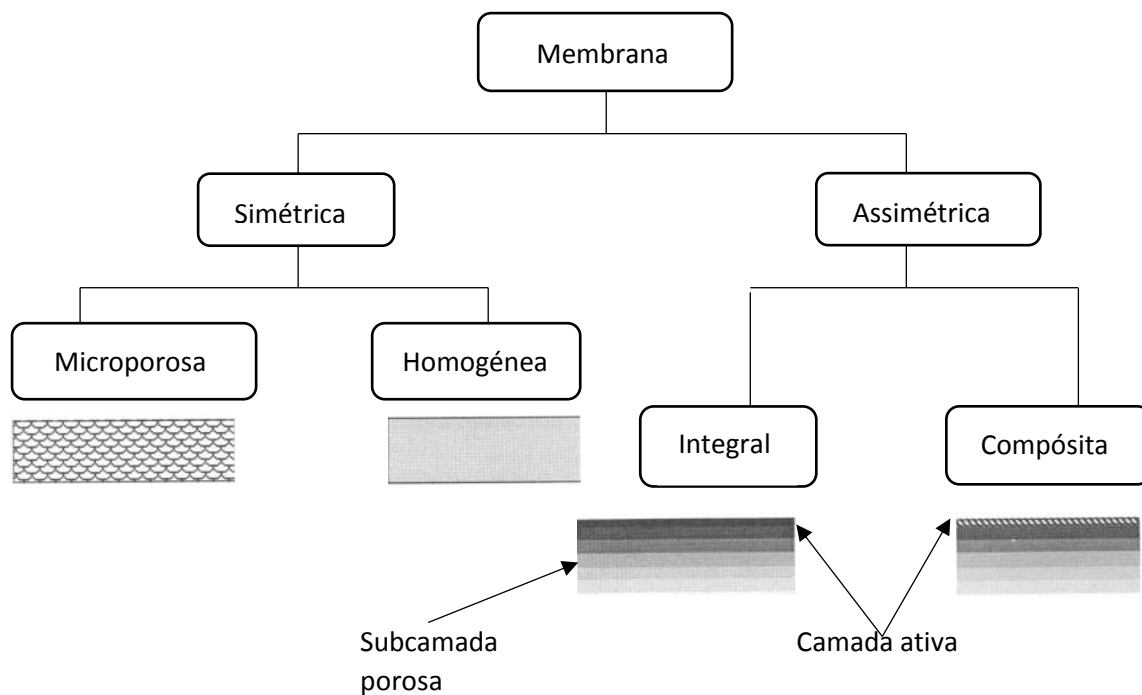


Figura 2.6: Estrutura das membranas

2.4.2 Materiais Usados no Fabrico de Membranas

A natureza dos materiais usados no fabrico de membranas é um importante aspeto dos processos membranares pois pode afetar o comportamento, desempenho e limitações de uma dada membrana para uma aplicação particular.

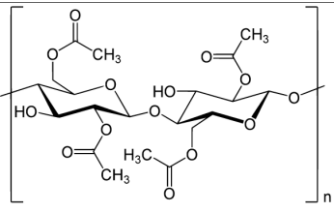
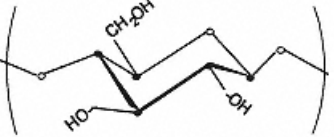
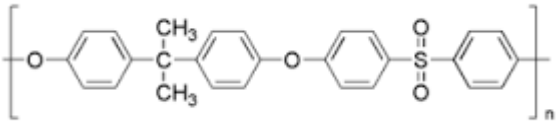
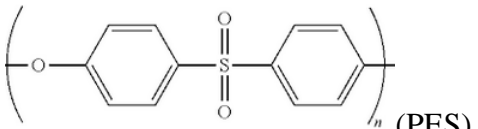
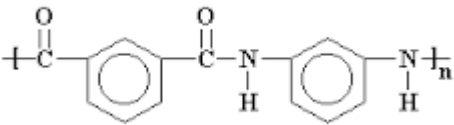
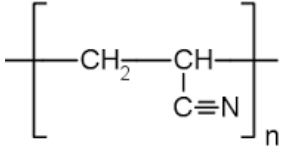
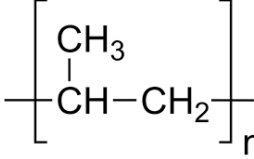
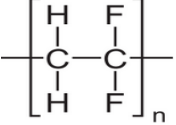
Quanto à natureza dos materiais utilizados no seu fabrico, as membranas podem ser classificadas em: poliméricas (orgânicas), inorgânicas e líquidas.

Membranas Poliméricas

Uma vasta gama de polímeros é usada no fabrico de membranas comerciais, com aplicações diversificadas na indústria alimentar, farmacêutica e outras afins.

Algumas das características que os materiais poliméricos devem possuir para que sejam aptos para o fabrico de membranas são: boa estabilidade térmica, mecânica e química, carácter hidrofílico/hidrofóbico, boa resistência aos processos de lavagem e desinfeção, facilidade de fabrico numa ampla variedade de dimensões de poro, módulos e configurações. Na Tabela 2.2 apresentam-se alguns dos materiais poliméricos mais comuns.

Tabela 2.2: Materiais poliméricos mais frequentemente usados no fabrico de membranas (Cheryan, 1998; Mulder, 1996).

Material	Estrutura	Aplicações
Acetato de celulose e derivados (CA e TCA)		MF, UF, OI, separação gasosa, diálise
Acetato de celulose regenerado (RC)		Diálise
Polissulfona (PSf) e Polietersulfonas (PES)	 (PSf)  (PES)	UF/ou como material suporte em membranas compósitas
Poliamidas (PA)	 (poliamida aromática)	MF, UF e OI
Poliacrilonitrilo (PAN)		UF
Polipropileno (PP)		MF
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)		MF

Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas podem ser fabricadas em vários materiais, como cerâmicos, vítreos, metais (incluindo carbono) e zeólitos, sendo no entanto os materiais cerâmicos os mais utilizados e sobre os quais nos iremos debruçar neste texto.

Em geral, todas as camadas são fabricadas em materiais cerâmicos, formados pela combinação de um metal (normalmente alumínio, titânio ou zircónio) com um não metal, na forma de óxido, nitreto ou carboneto. Os eletrões livres da parte metálica são retidos pelos átomos do não metal e esta ligação muito estável contribui para as propriedades específicas destes materiais, como elevada estabilidade térmica, química e mecânica, bastante superior à observada em membranas poliméricas. Estas características permitem a sua utilização numa região mais ampla de pH e com diferentes solventes orgânicos. Além disso são mais fáceis de limpar e desinfetar, podendo usar-se soluções mais concentradas de ácidos e bases fortes e temperaturas mais elevadas, sem que as suas permeabilidades sejam alteradas, pelo que o seu tempo de vida é superior ao das membranas poliméricas. É ainda possível fazer retrolavagem (backflushing), o que permite a remoção dos sólidos acumulados sobre a membrana, melhorando os fluxos de permeação. Diferentes tipos de módulos de membranas cerâmicas com aplicações em microfiltração, ultrafiltração e, mais recentemente, nanofiltração estão comercialmente disponíveis. Algumas desvantagens destas membranas em relação às membranas poliméricas, estão associadas principalmente ao seu custo mais elevado, à necessidade de serem usadas maiores velocidades de circulação (maior consumo de energia) e ao facto de atualmente não existirem ainda no mercado membranas cerâmicas de nanofiltração com limite de separação inferior a 250 Da (Duscher, 2014).

A Figura 2.7 apresenta a estrutura de uma membrana cerâmica constituída por três camadas de diferentes porosidades: a pele ou camada ativa (membrana) assenta sobre uma camada intermédia mesoporosa usada para reduzir a rugosidade da superfície, estando este conjunto sobre uma terceira camada macroporosa (suporte), que confere rigidez mecânica.

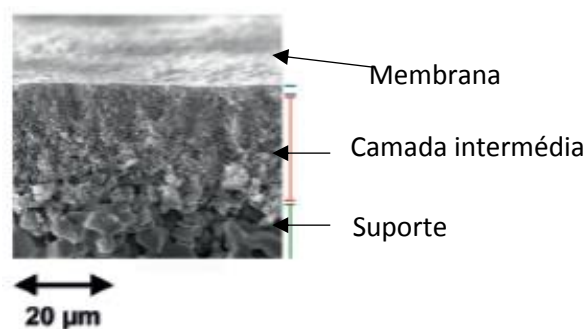


Figura 2.7: Estrutura de uma membrana cerâmica obtida por microscopia eletrônica de varrimento, SEM (Duscher, 2014)

Membranas Líquidas

Um sistema de membranas líquidas é constituído por um líquido que é imiscível quer com a fase de alimentação, quer com o permeado, o qual, tal como nas membranas sólidas, atua como uma barreira semipermeável entre as duas fases. Em muitas situações, as fases de alimentação e permeado são aquosas e a membrana líquida é orgânica, mas também pode ocorrer o inverso. Estes sistemas estão ainda a ser investigados, tendo em vista possíveis aplicações industriais em várias áreas como: química e engenharia química, biotecnologia (com muito interesse para a área alimentar), engenharia biomédica e tratamento de águas (Kislíky, 2010).

2.4.3 Módulos de Membranas

A aplicação de processos com membranas à escala industrial só foi possível devido à concepção de arranjos de membranas de elevada área superficial por unidade de volume, designadas por módulos. Os modelos de módulos existentes baseiam-se em dois tipos de configurações de membranas: planas e tubulares. Os módulos de pratos e os módulos enrolados em espiral envolvem membranas planas, enquanto os módulos tubulares, capilares e de fibras ocas baseiam-se em configurações de membranas tubulares.

Em geral, uma instalação industrial de membranas é constituída pela associação de vários módulos, que são selecionados e configurados em paralelo ou em série, consoante o binómio produção/especificação do produto final. A seleção da configuração do módulo, assim como do arranjo de módulos numa dada instalação, é feita com base nos fatores seguintes:

- (i) considerações económicas;
- (ii) tipo de aplicação;

- (iii) facilidade de limpeza, manutenção e operação;
- (iv) compacticidade do sistema e escala;
- (v) possibilidade de substituição de membranas.

A configuração das membranas (geometria dos módulos) pode afetar o seu desempenho. O tipo de módulo a selecionar (plano ou tubular) depende do tipo de aplicação, uma vez que configurações diferentes apresentam funcionalidades também diversas.

Módulo de Pratos Planos

Na Figura 2.8 apresenta-se um esquema de um módulo de pratos planos. Nos módulos de pratos planos, os suportes planos com uma folha de membrana de cada um dos lados, são empilhados alternadamente com espaçadores, a fim de melhorar a transferência de massa e reduzir a polarização de concentração. A alimentação circula tangencialmente e o fluido que permeia a membrana é recolhido em canais de permeado.

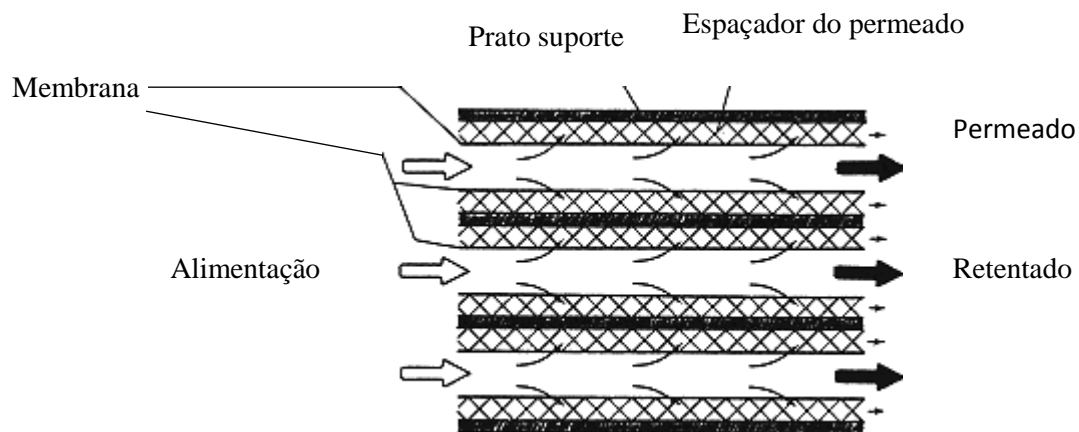


Figura 2.8: Módulo de pratos planos (adaptado de Cheryan, 1998)

Módulo Enrolado em Espiral

Na Figura 2.9 apresenta-se um esquema de um módulo enrolado em espiral. Este módulo é constituído por um tubo com perfurações distribuídas em linhas paralelas ao longo da superfície lateral do eixo, no qual são colocadas duas folhas de membranas separadas por aquelas linhas. Estas folhas de membranas estão, por sua vez, coladas entre si nos três outros lados tendo a camada activa para o exterior e entre elas uma tela que funciona como espaçador. Estes envelopes colados ao longo da superfície lateral do tubo são alternados com rede e todo o conjunto é enrolado à volta do tubo. A alimentação

circula tangencialmente à membrana e o permeado que a atravessa para o interior dos envelopes é coligido no interior do tubo perfurado.

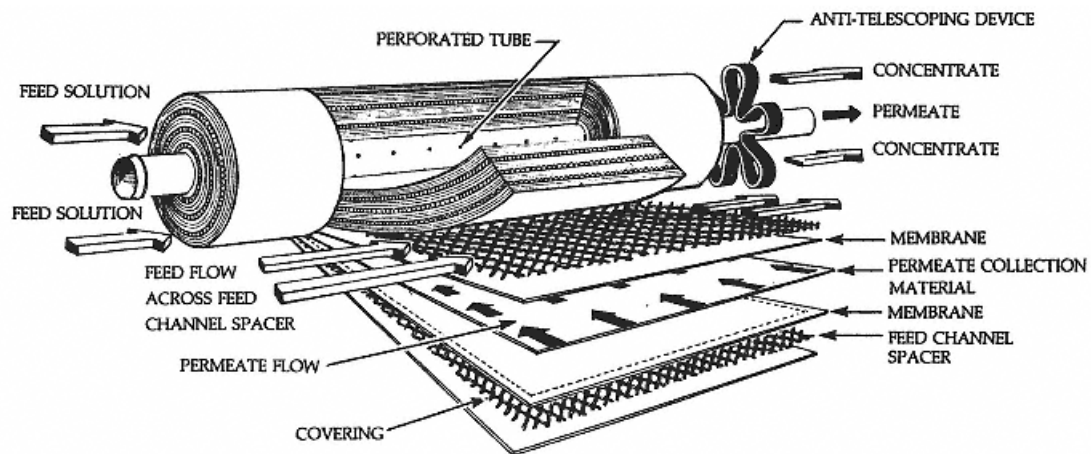


Figura 2.9: Módulo enrolado em espiral (Cheryan, 1998)

Módulo Tubular

Num módulo tubular (Figura 2.10), as membranas são colocadas no interior de um tubo poroso de aço inoxidável, cerâmico ou plástico com um diâmetro em geral superior a 10 mm. O número de tubos que se colocam no módulo varia em geral de 4 a 18 e o diâmetro dos tubos varia, em geral, entre 5 a 15 mm. A alimentação circula ao longo do centro dos tubos, enquanto o permeado circula através do tubo suporte poroso para o interior do módulo.

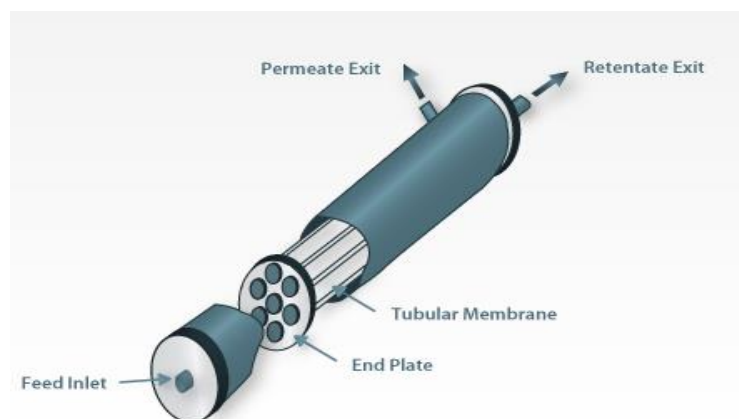


Figura 2.10: Módulo tubular (adaptado de Mulder, 1996)

Módulos Capilar e de fibras ocas

Os módulos capilar e de fibras ocas são conceitualmente idênticos, sendo a diferença entre eles apenas devida às suas dimensões e densidade de empacotamento. Nos módulos capilares, os diâmetros dos tubos variam entre 0.5 a 5 mm, enquanto nos módulos de fibras ocas (Figura 2.11), o diâmetro das fibras é, em geral, inferior a 0.1 μm . O módulo de fibras ocas é o que possui uma maior densidade de empacotamento.

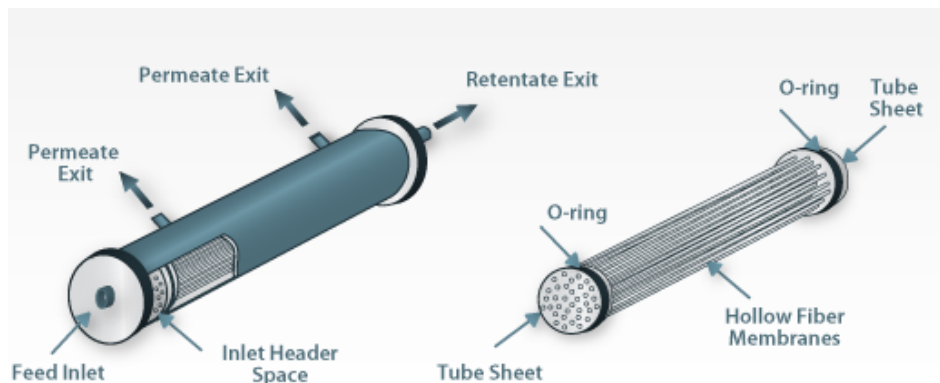


Figura 2.11: Módulo de fibras ocas (adaptado de Mulder, 1996)

Dois tipos de arranjo podem ser distinguidos (Figura 2.12.):

- (i) a alimentação circula axialmente no interior dos capilares e o permeado é coligido no espaço entre as fibras e o invólucro, uma vez que a camada activa das membranas se encontra no interior das fibras ("inside-out");
- (ii) a alimentação circula no exterior das fibras, porque a sua camada activa é exterior, enquanto o permeado é coligido no interior ("outside-in").

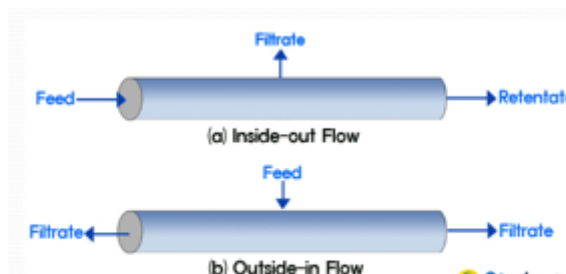


Figura 2.12: Principais arranjos de módulos capilares ou de fibras ocas (adaptado de Mulder, 1996)

Comparação entre os Vários Tipos de Módulos

Na Tabela 2.3 apresentam-se algumas características dos módulos, a título comparativo. Os módulos de fibras ocas são os mais compactos, porque apresentam a maior área de membrana (parâmetro usado para o dimensionamento das instalações), por unidade de volume do módulo. No entanto, devido ao seu reduzido diâmetro, as fibras colmatam facilmente sendo o controlo da polarização de concentração e colmatação muito pobre. São principalmente usados em NF e OI com soluções de reduzido teor de sólidos em suspensão.

Os módulos enrolados em espiral, para além de muito compactos, aliam condições favoráveis à transferência de massa na camada adjacente à membrana (através da introdução de promotores de turbulência), com baixos custos de funcionamento. Este tipo de módulos é muito usado por exemplo na indústria dos laticínios, como substituto dos módulos tubulares e de pratos planos, dado que são mais compactos e apresentam, geralmente, menores custos energéticos.

Embora o custo dos módulos possa variar apreciavelmente (desde muito elevado a muito baixo), nem sempre é possível escolher o módulo mais económico, uma vez que cada um deles tem o seu campo de aplicação. Assim, por exemplo, embora o módulo tubular tenha o custo mais elevado, ele é muito adequado para o processamento em aplicações onde a polarização de concentração das membranas possa ser severa, porque permite um bom controlo deste fenómeno e, para além disso, uma limpeza fácil das membranas. Por outro lado, o arranjo de preço mais económico, as fibras ocas, é muito susceptível à polarização de concentração e a sua limpeza é muito difícil, requerendo normalmente um pré-tratamento adequado da alimentação.

Muitas vezes vários arranjos podem ser competitivos em dados processos, como por exemplo a aplicação de fibras ocas e módulos enrolados em espiral para a dessalinização da água do mar, separação gasosa e pervaporação.

Novos arranjos modulares, como rotatórios e vibratórios, têm sido desenvolvidos com o principal objectivo de reduzir o mais possível a colmatação e a polarização de concentração, nos quais em vez de ser o fluido que se movimenta é a membrana. Como o preço destes equipamentos é relativamente elevado, normalmente são utilizados em sistemas híbridos, no fim de um sistema de membranas, para o processamento de alimentações demasiado complexas .

Tabela 2.3: Comparação entre os vários módulos (adaptado de Mulder, 1996)

Tipo de módulo	Preço	Área de membrana por unidade de volume, m²/m³	Consumo de energia	Controlo da polarização de concentração	Possibilidade de substituição de membranas
Pratos planos	elevado	100-400	baixo	razoável	sim
Espiral	médio	300-1000	baixo	pobre/razoável	não
Tubular	muito elevado	< 300	elevado	muito bom	sim/não
Capilar	baixo	600 - 1200	baixo	pobre	não
Fibras ocas	muito baixo	≤ 30000	baixo	muito mau	não

3. Desempenho das Membranas e dos Processos

Os principais parâmetros utilizados para avaliar o desempenho de uma membrana são o fluxo de permeação, que é uma medida da sua produtividade, e o coeficiente de rejeição, que nos permite avaliar a sua seletividade.

O fluxo de permeação J é definido como a quantidade, em volume ou massa, que passa através da membrana por unidade de área e de tempo, ou seja:

$$J_v = \frac{V}{A \times t} \quad (\text{m s}^{-1}) \quad (1)$$

onde : J_v é o fluxo de permeação volumétrico; V é o volume de permeado (m^3); A é a área de membrana (m^2) e t (s), o tempo necessário à recolha do volume de permeado V .

Embora as unidades de fluxo de permeação no sistema SI sejam m s^{-1} é usual, na prática, exprimirem-se os fluxos volumétricos em $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

O coeficiente de rejeição é uma medida da seletividade da membrana para a separação de um dado soluto, o qual pode ser parcial ou totalmente retido por esta, enquanto o solvente permeia livremente a membrana. O coeficiente de rejeição aparente (ou observado), R , é definido como:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (2)$$

onde: C_f é a concentração de um dado soluto na alimentação e C_p a concentração desse soluto no permeado.

Este coeficiente é designado por aparente uma vez que no seu cálculo é usada a concentração média do soluto, no seio da alimentação. O valor deste coeficiente depende das condições experimentais, nomeadamente da pressão e velocidade de circulação. A rejeição real (ou verdadeira), a qual não depende das condições experimentais, só pode ser obtida através do conhecimento da concentração do soluto junto à membrana, o que é frequentemente complexo de determinar, razão pela qual na prática se utilizam em geral, os coeficientes de rejeição aparente.

O coeficiente de rejeição é uma grandeza adimensional, que pode tomar valores entre 0 e 1, conforme o soluto permeie livremente a membrana ou seja totalmente retido por esta, respetivamente. Esta última situação, corresponde a uma membrana semi-permeável ideal.

O fluxo de permeação e o coeficiente de rejeição são influenciados por vários factores relacionados com características das membranas, dos solutos, parâmetros operatórios (pressão transmembranar, velocidade de circulação da alimentação, temperatura), fenómenos resistivos à transferência de massa, como polarização de concentração e colmatção e condições ambientais (pH, força iónica). Além disso, o desempenho do processo global membranar deverá ainda ter em conta outros factores de ordem económica, tais como, preços das membranas e tempo de vida, gastos na sua limpeza e desinfeção e consumo de energia.

3.1 Características dos Solutos

3.1.1 Tamanho e Forma dos Solutos

Um dos factores críticos que afeta a retentividade das membranas é o tamanho do soluto que se pretende separar, especialmente em MF e UF, onde o mecanismo principal de separação é a exclusão molecular, ou seja, as espécies cujas dimensões são superiores aos diâmetros do poro são retidas enquanto as outras podem permear a membrana. Embora o conhecimento do MWCO seja uma das referências de base para a selecção da membrana, a falta de informação relativamente às metodologias utilizadas pelos fabricantes na sua determinação, assim como a não existência de métodos padrão adotados universalmente, torna muitas vezes confusa a sua utilização. Por exemplo, quando se pretendem separar proteínas, a selecção da membrana de MWCO mais adequado é mais difícil, dado que uma diferença de um factor de 10 entre as suas massas molares pode corresponder apenas a uma diferença de um factor de 3, em termos de tamanho, dependendo da conformação das proteínas (globular ou enrolada) (Cheryan, 1998).

A forma dos solutos é também um factor importante na retentividade pelas membranas, uma vez que pode ser afetada por várias condições ambientais, como pH, força iónica, temperatura e interações com outros solutos presentes, devido a alterações conformacionais.

3.1.2 Presença de Outros Solutos

Numa mistura constituída por macrosolutos e outros solutos de pequena massa molar, cujo tamanho seja inferior ao menor poro da membrana, é de prever que estes últimos permeiem livremente a membrana ($R = 0$). Contudo, o estabelecimento de interações soluto-soluto ou soluto-membrana ou soluto pequeno-macromolécula, pode conduzir a rejeições não nulas.

Em geral, a permeabilidade dos componentes individuais de uma mistura depende dos tamanhos relativos componente-poro. Quando uma membrana de poros grandes (como por exemplo de MF) é usada para separar solutos cujo tamanho seja da mesma ordem de magnitude dos poros, estes são parcialmente rejeitados e a permeação dos solutos mais pequenos não afeta a permeabilidade dos maiores, a não ser que interajam com eles (Figura 3.1).

Por outro lado, se o tamanho do poro for muito mais pequeno do que o tamanho do maior soluto, como por exemplo quando se utilizam membranas de UF apertadas para separar proteínas de tamanho muito maior, o soluto de maior tamanho será completamente rejeitado, não sendo a sua permeabilidade alterada por variação das condições operatórias, ou pela presença de outros componentes. Contudo, a permeabilidade dos solutos mais pequenos, em especial daqueles cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza ou ligeiramente inferior à dimensão do poro, pode diminuir, aumentando a sua rejeição. Este fenómeno pode ser devido à formação de uma segunda membrana dinâmica constituída pela molécula (s) maior, o que contribui para aumentar a rejeição do soluto mais pequeno (Figura 3.1).

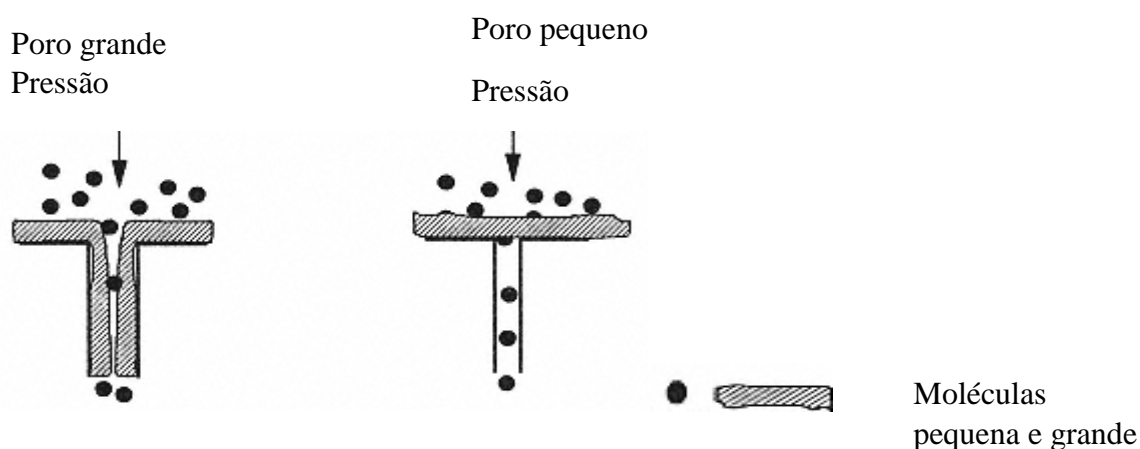


Figura 3.1: Influência dos tamanhos relativos componente-poro na permeação através do poro (adaptado de Cheryan, 1998)

3.2 Características das Membranas

A natureza do material membranar pode afetar não só os fluxos de permeação como também a seletividade devido a interações soluto-membrana. Desta forma, membranas com o mesmo MWCO podem apresentar diferentes desempenhos na separação da mesma mistura. Por exemplo, em soluções aquosas, as membranas de polissulfona, com um carácter predominantemente hidrofóbico, têm uma grande tendência para a adsorção de proteínas (também hidrofóbicas), enquanto as membranas de acetato de celulose regenerado, mais hidrofílicas, têm uma tendência muito menor para a adsorção de proteínas. Para além do carácter de hidrofobicidade, outras características ligadas ao material membranar que podem afetar o desempenho das membranas são a distribuição de carga superficial na membrana, a sua rugosidade superficial, para além de outros parâmetros relacionados.

3.3 Colmatação e Polarização de Concentração

A principal desvantagem dos processos de separação por membranas guiados pela pressão é o declínio dos fluxos de permeação ao longo do tempo (abaixamento da produtividade) causado quer pelo fenómeno da polarização de concentração, quer pela colmatação. Além de afetarem a produtividade dos processos, estes fenómenos alteram também a seletividade das membranas, pois constituem resistências adicionais ao transporte através da membrana. Conforme se pode observar na Figura 3.2, enquanto a polarização de concentração ocorre nos instantes iniciais e, quando a camada de polarização estabiliza, deixa de afetar o fluxo, a colmatação conduz a um decréscimo contínuo dos fluxos de permeação. A extensão destes fenómenos depende bastante do tipo de processo membranar e das características da alimentação.

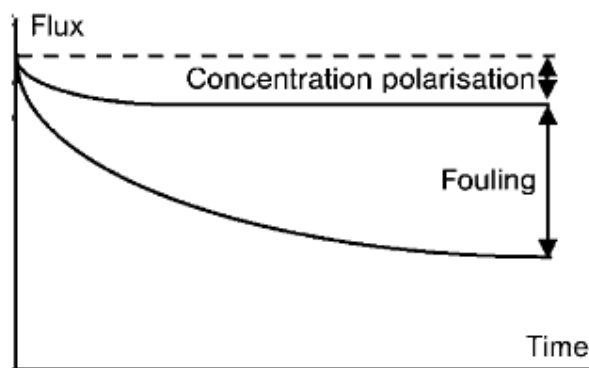


Figura 3.2: Influência dos fenómenos de polarização de concentração e colmatagem nos fluxos de permeação (Vankelecom & Gevers, 2005)

3.3.1 Colmatagem

A colmatagem é um fenómeno causado pela acumulação das espécies retidas (partículas, colóides, macromoléculas, sais, etc.) sobre a superfície da membrana ou no seu interior. Estas espécies, dependendo da sua concentração, podem formar uma camada de gel ou bolo de filtração sobre a membrana, bloquear os poros e/ ou ficarem adsorvidas no seu interior ou sobre a sua superfície (Figura 3.3).

Os colmatantes das membranas podem classificar-se em três grandes categorias: precipitados de natureza orgânica (proteínas e outras macromoléculas, substâncias biológicas); precipitados de natureza inorgânica (sais de cálcio, sais de sódio, hidróxidos metálicos) e sólidos em suspensão (Mulder, 1996; Vankelecom & Gevers, 2005).

Em geral, a colmatagem é um fenómeno irreversível, sendo só possível eliminar através de um procedimento químico ou mecânico, por exemplo através de uma limpeza físico-química. O facto das membranas colmatarem tem sido um factor limitante no desenvolvimento destas tecnologias a nível industrial, uma vez que a eficiência das operações é reduzida, devido à diminuição dos fluxos de permeação, a alterações da sua seletividade, à necessidade mais frequente de limpeza e consequentemente redução do tempo de vida das membranas. Por vezes, podem mesmo ocorrer modificações na atividade e funcionalidade de certos componentes da alimentação, como por exemplo nas proteínas (Cheryan, 1998).

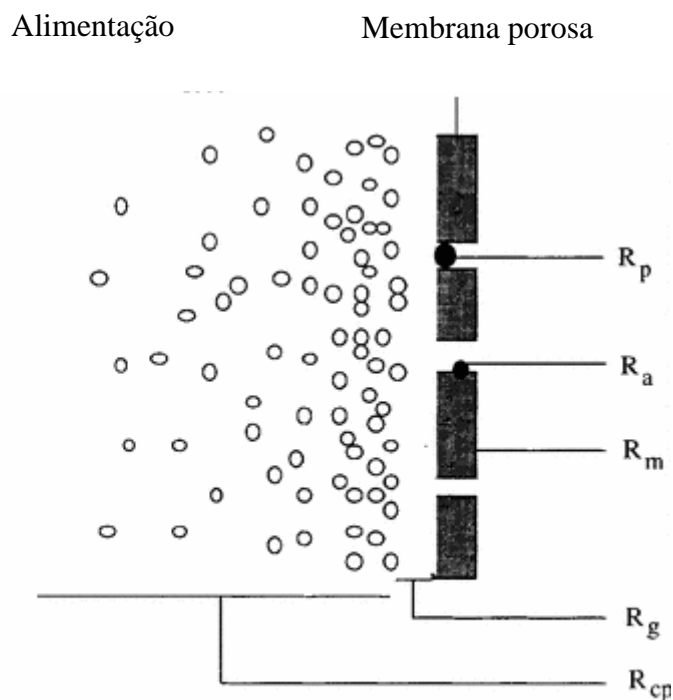


Figura 3.3: Principais tipos de resistência ao transporte através de uma membrana
(Mulder, 1996)

onde : R_p é a resistência causada pelo bloqueamento dos poros; R_a é a resistência devida à adsorção de espécies; R_g é a resistência devida à formação de um gel e R_{cp} , a resistência devida ao fenómeno da polarização de concentração.

A colmatação é um problema que não está afeto apenas à membrana, mas também ao tipo de configuração (módulo) na qual ela está inserida.

As características físicas e químicas da alimentação, das membranas e interações específicas (eletrostáticas, hidrofóbicas ou pontes de hidrogénio) entre soluto-membrana ou soluto-soluto/solvente podem afetar a intensidade da colmatação, pelo que a análise deste fenómeno é muito complexa. Alguns dos parâmetros mais importantes a considerar são: concentração dos solutos, pH, temperatura, força iónica, tempo, condições operatórias (por exemplo a pressão transmembranar).

A fim de reduzir os efeitos da colmatação, vários métodos preventivos podem ser usados, tais como:

- (i) usar um pré-tratamento adequado à alimentação (pré-filtração, ajuste do pH, tratamento térmico adequado);

- (ii) selecionar a membrana mais adequada (distribuição estreita de tamanhos de poro, características de hidrofobicidade, presença de grupos com carga ou com determinadas características funcionais à superfície da membrana);
- (iii) usar módulos com espaçadores e trabalhar com velocidades de circulação da alimentação elevadas ou mesmo a fluxos baixos, através da redução da pressão transmembranar aplicada;
- (iv) utilizar módulos rotatórios (ou vibratórios), nos quais a membrana se movimenta assente sobre um cilindro rotatório, gerando maior turbulência junto à membrana, em relação aos módulos tangenciais convencionais e mantendo simultaneamente taxas de cisalhamento baixas no seio do fluido (Vankelecom & Gevers, 2005).

A utilização de módulos rotatórios é especialmente adequada para a MF ou UF de materiais sensíveis ao cisalhamento, comuns em aplicações de biotecnologia (Cheryan, 1998).

Quando a colmatção das membranas ocorrer, mesmo apesar de terem sido tomadas todas as precauções indicadas, elas devem ser sujeitas a um ciclo de limpeza e desinfecção, o qual poderá envolver processos mecânicos, hidráulicos (retrolavagem), elétricos (para remover componentes com carga) ou químicos. Quando a limpeza for química é necessário ter em conta a resistência do material membranar aos reagentes químicos utilizados (ácidos, bases, agentes complexantes, enzimas, etc.).

3.3.2 Polarização de Concentração

A polarização de concentração é um problema que ocorre principalmente quando as rejeições dos solutos são elevadas e os fluxos também, sendo assim bastante importante em MF e UF. Nestes processos são usadas membranas porosas para separar hidrocolóides, macromoléculas (como proteínas) e outros solutos grandes, os quais ao serem largamente rejeitados pelas membranas, tendem a acumular-se junto à sua superfície. Este aumento da concentração do soluto retido junto à membrana dá origem a um fluxo difusivo no sentido oposto, ou seja, da membrana para o seio da alimentação, o qual se mantém durante algum tempo até que seja atingido um fluxo estacionário. Assim, o fluxo convectivo do soluto em direção à membrana é equilibrado por um fluxo difusivo, no sentido oposto, estabelecendo-se um perfil de concentrações numa camada limite junto à membrana, de espessura δ (Figura 3.4), que se designa por polarização de concentração.

Um balanço de massa em estado estacionário a um soluto s num elemento diferencial de volume situado na camada limite laminar adjacente à membrana conduz a:

$$J_v C_s + D_{sw} \frac{dC_s}{dy} = J_v C_{sp} \quad (3)$$

onde: J_v é o fluxo volumétrico de permeação, C_s é a concentração do soluto s , D_{sw} é a difusividade molecular deste soluto, dC_s/dy é o gradiente de concentração e C_{sp} é a concentração de soluto no permeado.

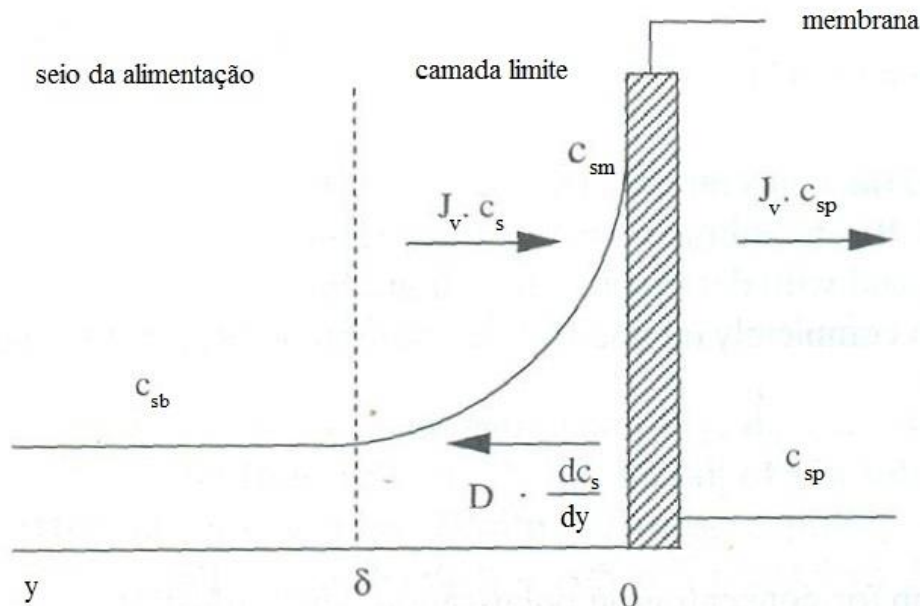


Figura 3.4: Perfil de concentrações em estado estacionário na fase adjacente à membrana (adaptado de Mulder, 1996)

Considerando que a espessura da camada limite δ e a difusividade do soluto D_{sw} são constantes, que as concentrações do soluto no retentado, C_{sb} , e no permeado, C_{sp} são uniformes, a integração da equação (3) ao longo da espessura da camada de polarização, nas condições fronteira:

$$\begin{aligned} y=0 &\Rightarrow C_s = C_{sm} \\ y=\delta &\Rightarrow C_s = C_{sb} \end{aligned}$$

permite obter:

$$J_v = \frac{D_{sw}}{\delta} \ln \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right) \quad (4)$$

onde: C_{sm} é a concentração do soluto na membrana e C_{sb} e C_{sp} são as concentrações do soluto no seio da solução e no permeado, respectivamente.

A concentração C_{sm} é superior à concentração do soluto no seio da alimentação, onde se recolhem as amostras para análise. A fim de contabilizar os efeitos da polarização de concentração na rejeição devem determinar-se coeficientes de rejeição reais, definidos como $R_{int} = (C_{sm} - C_{sp})/C_{sm}$, em vez de coeficientes de rejeição aparente, já definidos na subsecção 2.3.4.

Na equação (4), a razão D_{sw}/δ é o coeficiente de transferência de massa, K :

$$K = \frac{D_{sw}}{\delta} \quad (5)$$

Substituindo este resultado na equação (4) tem-se:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right) \quad (6)$$

Quando a concentração de solutos macromoleculares junto à membrana, C_{sm} , é muito elevada, pode atingir-se a concentração de gelificação, C_g , pelo que a equação (6) pode escrever-se como:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_g - C_{sp}}{C_g - C_{sp}} \right) \quad (7)$$

Quando o soluto é completamente retido pela membrana, $C_{sp} = 0$ e, portanto, a equação (7) simplifica-se, obtendo-se:

$$J_v = K \ln \left(\frac{C_{sm}}{C_{sb}} \right) \quad (8)$$

A razão $\beta = \left(\frac{C_{sm} - C_{sp}}{C_{sb} - C_{sp}} \right)^{C_{sp}=0} = \left(\frac{C_{sm}}{C_{sb}} \right)$ designa-se por módulo de polarização de concentração e permite avaliar quantitativamente a extensão deste fenómeno.

A partir da equação (8) pode escrever-se:

$$\left(\frac{C_{sm}}{C_{sb}} \right) = \exp \left(\frac{J_v}{K} \right) \quad (9)$$

A análise desta equação permite constatar que os fatores que mais influenciam o fenómeno da polarização de concentração são o fluxo de permeado (J_v) e o coeficiente de transferência de massa (K). Desta forma, a concentração de polarização é mais pronunciada nas condições seguintes:

- (i) pressões elevadas – conduzem a maiores fluxos de permeação (de acordo com a equação de Darcy, apresentada na subsecção 4.1.1);
- (ii) membranas porosas – permitem o transporte muito rápido do soluto para a superfície da membrana, como é o caso dos processos que envolvem membranas com poros maiores, como em MF;
- (iii) baixas velocidades de circulação da alimentação – afetam negativamente os coeficientes de transferência de massa;

- (iv) coeficientes de difusão do soluto baixos – são característicos dos solutos grandes e contribuem para a diminuição dos coeficientes de transferência de massa;
- (v) outras variáveis que influenciam os coeficientes de transferência de massa - propriedades do fluido (densidade e viscosidade), tipo de módulo e dimensões.

Na Figura 3.5 pode observar-se a influência de alguns destes fatores, tais como a pressão transmembranar aplicada, a velocidade de circulação, a concentração de solutos e a temperatura (esta afeta principalmente a viscosidade do permeado e o coeficiente de difusão dos solutos) nos fluxos de permeação. Podem distinguir-se duas zonas distintas: uma zona linear, controlada pela pressão e uma região na qual os fluxos de permeação se mantêm praticamente constantes, formando-se um patamar limite. Esta ultima região é controlada pela transferência de massa e é devida à polarização de concentração. Nesta região, qualquer aumento na pressão aplicada não altera em geral os fluxos, podendo eventualmente até causar uma redução devido à maior compactação dos sólidos junto à membrana.

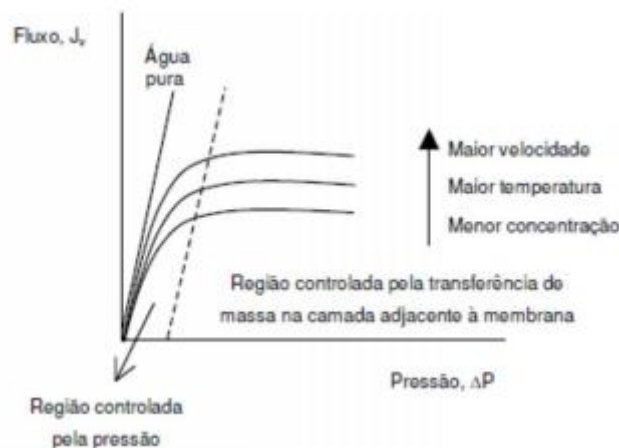


Figura 3.5: Influência de parâmetros operatórios e da concentração do soluto nos fluxos de permeação (adaptado de Cheryan, 1998)

Estes parâmetros (velocidade de circulação da alimentação, coeficiente de difusão, viscosidade, densidade, tipo de módulo e dimensões) estão incluídos nas correlações de

Sherwood, sendo os dois primeiros os que mais afetam os coeficientes de transferência de massa.

Para além da diminuição dos fluxos de permeação, a concentração de polarização também afeta as rejeições dos vários componentes e, portanto, a seletividade da própria membrana. Desta forma, as rejeições dos solutos macromoleculares podem diminuir devido ao excessivo aumento da sua concentração junto à membrana, o que conduz a um maior transporte através da mesma, quer na forma de fluxos convectivos, no caso de membranas porosas (MF, UF), quer como fluxos difusivos, no caso de membranas densas (OI). Por outro lado, rejeições elevadas dos macrosolutos ou partículas podem proporcionar a formação de uma segunda membrana dinâmica, a qual causará o aumento da rejeição dos solutos de menor massa molar.

Para minimizar os efeitos da polarização de concentração, deve melhorar-se a transferência de massa no compartimento da alimentação através dos procedimentos seguintes:

- (i) aumento da velocidade de circulação da alimentação - escoamentos turbulentos (elevados números de Reynolds) facilitam a transferência de massa na camada adjacente à membrana;
- (ii) aumento da temperatura (dentro dos limites permitidos pelo material membranar e que não provoquem degradação da alimentação) – permite elevar os coeficientes de difusão dos solutos e diminuir a viscosidade da alimentação, contribuindo para uma melhoria da transferência de massa;
- (iii) forma e dimensões do módulo – o uso de promotores de turbulência ou de fluxos pulsáteis são procedimentos usados para diminuir a espessura da camada de polarização e facilitar a transferência de massa (Vankelecom & Gevers, 2005).

Em geral, pode-se dizer que a polarização de concentração é mais grave em MF e UF, onde fluxos elevados coexistem com rejeições elevadas das macromoléculas, as quais apresentam coeficientes de difusão em geral baixos. Este problema é menos grave na hiperfiltração (NF e OI) onde os fluxos de permeação são mais baixos e os coeficientes de difusão dos solutos de menor massa molar mais elevados, o que facilita a transferência de massa na camada de polarização (Vankelecom & Gevers, 2005).

3.4 Parâmetros Operatórios e Microambiente

As principais variáveis operatórias que afetam o desempenho dos processos de separação com membranas são as seguintes: pressão transmembrana aplicada; turbulência junto à membrana (proporcionada por velocidades de circulação elevadas, pelo uso de promotores de turbulência, etc.); temperatura e concentração do soluto (ou solutos). A influência destas variáveis operatórias sobre o desempenho dos processos de separação com membranas já foi abordada na subseção anterior.

Outros fatores adicionais são o pH e a força iônica os quais podem afetar a forma e conformação dos solutos e, portanto, as rejeições. Por exemplo, quando a UF de uma mistura proteica é realizada a um pH igual ou muito próximo do ponto isoelétrico da proteína (PI), o fluxo de permeação diminui, voltando a aumentar à medida que há um afastamento do PI. O decréscimo dos fluxos de permeação no PI é atribuído a vários fatores, tais como: aumento da adsorção proteica, deposição das proteínas ou diminuição da porosidade da camada proteica depositada, devido à estrutura mais compacta das proteínas no seu PI (Marshall & Daufin, 1995).

3.5 Osmose

Os fenômenos osmóticos são muito importantes nos processos de separação por membranas, especialmente nos processos controlados pela pressão.

Quando duas soluções de concentração diferente (ou um solvente puro e uma solução) estão separados por uma membrana semipermeável, ou seja permeável ao solvente mas impermeável ao soluto, cria-se uma diferença de pressão hidrostática entre as duas soluções, designada por pressão osmótica, $\Delta\pi$ (Figura 3.6).

Considerando que o processo é isotérmico, o potencial químico do solvente na solução concentrada (fase 1) é dado por:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^0 + RT \ln a_{i,1} + V_i P_1 \quad (10)$$

onde: $\mu_{i,1}^0$ é o potencial químico de 1 mol de solvente puro na fase 1, à pressão P_1 e temperatura T ; $a_{i,1}$ é a atividade do solvente na fase 1; V_i é o volume molar de solvente.

enquanto o potencial químico do solvente na fase diluída (fase 2) é:

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,2}^0 + RT \ln a_{i,2} + V_i P_2 \quad (11)$$

onde: $\mu_{i,2}^0$ é o potencial químico de 1 mol de solvente puro na fase 2, à pressão P_2 e temperatura T ; $a_{i,2}$ é a atividade do solvente na fase 2; V_i é o volume molar de solvente.

Devido à diferença de potenciais químicos entre a fase diluída e a fase concentrada, moléculas de solvente deslocam-se da fase diluída, onde o potencial químico é maior, para a fase concentrada, sendo o fluxo de moléculas de solvente proporcional ao gradiente de potencial químico. Este fluxo continua até que seja atingido o equilíbrio osmótico, ou seja, até que o potencial químico do solvente em ambas as fases seja igual.



Figura 3.6: Osmose e pressão osmótica

Igualando as equações (10) e (11), tem-se:

$$RT(\ln a_{i,2} - \ln a_{i,1}) = (P_1 - P_2) V_i = \Delta\pi \cdot V_i \quad (12)$$

A diferença de pressão hidrodinâmica ($P_1 - P_2$) designa-se por diferença de pressão osmótica $\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2$.

Quando uma das fases (fase 2) for apenas solvente puro ($a_{i,2} = 1$) e considerando que a fase 1 é constituída por uma solução muito diluída ($a_i = \gamma_i c_i = c_i$), a pressão osmótica de uma dada solução (π) pode ser obtida usando a equação de van't Hoff:

$$\pi = c_j RT/M \quad (13)$$

onde: c_j é a concentração do soluto, expressa em kg m^{-3} ; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ é a constante universal dos gases perfeitos; T , a temperatura absoluta e M a massa molar do soluto, em kg mol^{-1} .

A equação (13) estabelece que a pressão osmótica é directamente proporcional à concentração do soluto (c_j) e inversamente proporcional ao peso molecular do soluto (M). Se o soluto se dissociar, como é o caso dos sais, ou se associar, a equação (13) tem que ser modificada. Assim, quando ocorre dissociação o número de moles aumenta, aumentando a pressão osmótica proporcionalmente, enquanto quando ocorre associação, o número de moles diminui, o mesmo acontecendo com a pressão osmótica. No caso de sais que se dissociam, a equação de van't Hoff modificada é:

$$\pi = i c_j RT/M \quad (14)$$

em que i representa o número de moles dissociadas.

O efeito da pressão osmótica no abaixamento dos fluxos de permeação é geralmente desprezado em MF e UF, uma vez que os solutos a separar nestes casos têm massas molares muito elevadas. No entanto, se a concentração dos solutos macromoleculares for muito elevada, então ter-se-á que contabilizar este efeito. O fenómeno é especialmente importante em osmose inversa e também nanofiltração, uma vez que nestes processos os solutos que se separam são de baixa massa molar, pelo que as pressões osmóticas podem ser elevadas, diminuindo a pressão efetiva.

4. Processos de Separação com Membranas Controlados pela Pressão

Os processos de separação com membranas controlados pela pressão são aqueles cuja força motriz é um gradiente de pressão. Estes processos incluem a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF) e a hiperfiltração, da qual fazem parte a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), embora frequentemente a distinção entre eles não seja muito nítida. Nestes processos, mediante a aplicação de uma pressão, o solvente e alguns solutos permeiam livremente a membrana, enquanto outros são retidos em diferentes extensões dependendo de diversos fatores, como características do soluto, da membrana, parâmetros operatórios ou outros (Cheryan, 1998). O tamanho da partícula ou molécula a separar, assim como as suas propriedades químicas determinam a estrutura (porosa ou densa, tamanho de poro e distribuição de tamanhos de poro) da membrana a usar. A natureza do solvente (aquoso ou orgânico), o método de limpeza, a pressão aplicada e a temperatura influenciam o tipo de material membranar (Vankelecom & Gevers, 2005). Quando se progride no sentido microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, o tamanho ou a massa molar das partículas ou moléculas que são retidas pela membrana diminui e, conseqüentemente, o tamanho dos poros e a porosidade também decresce. Isto significa que a resistência hidrodinâmica das membranas à transferência de massa vai sendo cada vez maior, sendo pois necessárias pressões aplicadas maiores para se conseguirem os mesmos fluxos de permeação (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Principais características dos processos controlados pela pressão (adaptado de Mulder,1996; Vankelecom & Gevers, 2005).

	MF	UF	NF	OI
Separação típica	Partículas (bactérias, glóbulos de gordura)	Macromoléculas (proteínas)	Solutos de pequena massa molar (glucose, lactose, sais bivalentes)	Solutos de pequena massa molar (glucose, lactose, sais, micropoluentes)
Pressão osmótica (bar)	desprezável	desprezável	elevada: $\approx 1-25$	elevada: $\approx 1-25$
Pressão aplicada (bar)	< 2	$(\approx 1-10)$	10 - 25	água salobra ($\approx 15-25$) água do mar ($\approx 40-80$)
Estrutura da membrana	Simétrica (porosa) ou assimétrica (porosa)	assimétrica porosa	assimétrica compósita	assimétrica integral ou compósita
Espessura da camada ativa (μm)	simétrica $\approx 10-150 \mu\text{m}$ assimétrica $\approx 1 \mu\text{m}$	$\approx 0.1-1.0 \mu\text{m}$	$\approx 0.1-1.0 \mu\text{m}$	$\approx 0.1-1.0 \mu\text{m}$
Tamanho de poro (nm)	50 - 10000	1-50	< 2	< 2
Mecanismo principal da separação	exclusão molecular	exclusão molecular	solução-difusão e exclusão molecular	solução-difusão

4.1 Transporte Através de Membranas

O transporte de um componente i através de uma membrana é realizado por dois mecanismos principais de transferência de massa: difusão e convecção. As forças motrizes que causam essa transferência de massa podem ser um gradiente de pressão, de concentração, de temperatura ou de força elétrica (ver Tabela 2.1), ou uma mistura destas forças, sendo a força motora global um gradiente de potencial químico. Então, o fluxo J_i dum componente i através de uma membrana pode ser descrito pela equação (Wijmans & Baker, 1995)

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (15)$$

onde: $d\mu_i / dx$ é o gradiente de potencial químico do componente i e L_i é o coeficiente de proporcionalidade.

Considerando apenas como forças motrizes gradientes de pressão e concentração (principais forças envolvidas nos processos de MF, UF, NF e OI) e que a variação de volume em fases incompressíveis (sólidas e líquidas) é desprezável, então a variação do potencial químico, $d\mu_i$, pode ser escrito como:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i + v_i dp \quad (16)$$

onde: a_i = atividade do componente i = $\gamma_i c_i$ (sendo γ_i o coeficiente de atividade); v_i é o volume molar do componente i; p é a pressão; R é a constante dos gases perfeitos e T , a temperatura absoluta.

Os principais modelos usados para interpretar e descrever a transferência de massa naqueles processos são: o modelo do fluxo através de poros (ou modelo estereoquímico de permeação) e o modelo da solução-difusão.

4.1.1 Transporte em membranas porosas

O modelo do fluxo através de poros é mais adequado para a descrição do transporte de massa em membranas tipicamente porosas, como as usadas em MF e UF. Nestas membranas, a dimensão dos poros é do mesmo tamanho de, pelo menos, alguns dos componentes (macromoléculas ou partículas) da mistura (alimentação), pelo que o seu transporte através da membrana é restrito (Seader & Henley, 1998). Assim, as moléculas de tamanho superior ao do poro são preferencialmente retidas pela membrana, enquanto as de menor tamanho permeiam através do poro. Este mecanismo de separação designa-se por exclusão molecular e está representado na Figura 4.1.

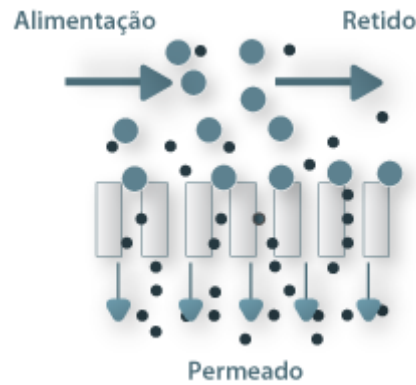


Figura 4.1: Mecanismo de separação por exclusão molecular

Na descrição do transporte de um soluto através de um poro assume-se que as concentrações de solvente e do soluto, c_i , são uniformes no interior da membrana e que o gradiente de potencial químico, μ_i , através da membrana depende apenas do gradiente de pressão, p , conforme se pode observar na Figura 4.2. Nestas circunstâncias, a equação do fluxo convectivo, J , causado pelo gradiente de pressão através de toda a espessura da membrana pode ser expresso pela equação de Darcy:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (17)$$

na qual: ΔP é a pressão transmembranar aplicada e L_p , a permeabilidade hidráulica da membrana.

A equação (17) estabelece que o fluxo convectivo é diretamente proporcional à pressão transmembranar aplicada. No caso de água pura, a representação gráfica dos fluxos de água pura em função da pressão transmembranar aplicada é uma linha reta, a partir de cujo declive é possível determinar a permeabilidade hidráulica, L_p , da membrana, uma das suas características.

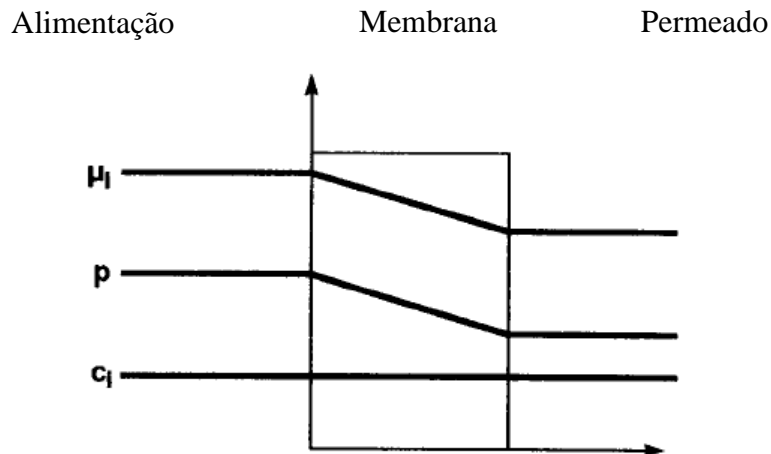


Figura 4.2: Permeação de um componente através de uma membrana, de acordo com o modelo do fluxo através de poros (adaptado de Wijmans & Baker, 1995)

O facto de existirem diferentes geometrias de poro implica que se tenham desenvolvido modelos diferentes para a descrição do transporte através de poros. Estes modelos fornecem informação muito útil porque permitem relacionar propriedades estruturais da membrana com o seu desempenho, sendo possível seleccionar quais os parâmetros específicos que devem ser alterados para a melhoria destes processos. No caso mais simples, ou seja, no caso de membranas porosas com poros cilíndricos direitos, escoamentos convectivos laminares, na ausência de efeitos de colmatção e em condições de polarização de concentração desprezáveis, o modelo de Hagen-Poiseuille fornece boas estimativas do fluxo volumétrico convectivo através destas membranas:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \mu \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (18)$$

onde: ε é a porosidade; r , o raio médio de poro; μ , a viscosidade do permeado; τ , a tortuosidade e Δx , a espessura da membrana.

A comparação entre a equação de Darcy e a equação de Hagen-Poiseuille (expressa em termos da força motora $\Delta P/\Delta x$) permite atribuir um significado físico à permeabilidade hidráulica da membrana, relacionando-a com parâmetros estruturais (porosidade, raio médio de poro e tortuosidade) e com a viscosidade do permeado. Em

geral, é na microfiltração que se observa uma melhor concordância entre os valores dos fluxos estimados através desta equação com os valores experimentais, embora tenda a haver uma discrepância crescente à medida que os poros da membrana são cada vez mais pequenos. Além disso, na prática poucas membranas apresentam uma estrutura com poros paralelos, uniformemente distribuídos. Para membranas com uma estrutura mais nodular, frequentemente encontrada em vários tipos de membranas orgânicas e inorgânicas, a equação de Kozeny-Carman fornece melhores estimativas para os fluxos convectivos.

$$J = \frac{\varepsilon^3}{k \mu S^2 \tau (1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (19)$$

onde: ε é a porosidade; μ , a viscosidade do permeado; τ , a tortuosidade e K a constante de Kozeny-Carman, calculada em termos de raio hidráulico; S é a área interna da superfície; r é o raio médio de poro; ΔP , a pressão aplicada e Δx , a espessura da pele (ou camada ativa).

Nas equações (18) e (19) verifica-se que o fluxo volumétrico convectivo depende apenas da viscosidade do permeado e de parâmetros estruturais, como raio de poro e porosidade. Isto significa que o transporte através da membrana é, idealmente, independente do soluto. Além disso, a análise das equações (18) e (19) permite concluir que os fluxos de permeação serão tanto mais elevados quanto maior for a porosidade superficial da membrana e mais estreita for a distribuição de tamanhos de poro, de forma a evitar a perda de solutos para o permeado.

4.1.2 Transporte em Membranas Não Porosas

No caso de membranas não porosas (ou densas), a diferença de pressão total entre a alimentação e o permeado dá origem a um gradiente de potencial químico através da membrana, o qual se traduz num gradiente da atividade de um componente i , uma vez que a pressão elevada da alimentação é constante através da membrana (Figura 4.3). Este gradiente de atividade (ou concentração) é a força motriz para o transporte através da membrana o qual é descrito pelo modelo da solução-difusão.

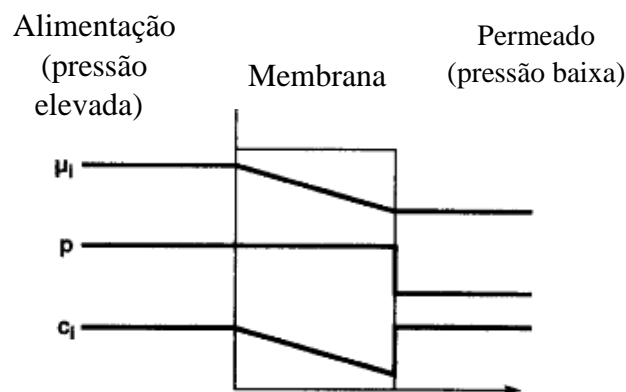


Figura 4.3: Permeação de um componente através de uma membrana, de acordo com o modelo da solução-difusão (adaptado de Wijmans & Baker, 1995)

De acordo com o modelo da solução-difusão, o transporte de um soluto através da membrana ocorre em três etapas (Schafer & Crespo, 2005):

- (1ª) Quando a alimentação contacta a membrana, o soluto (s) presente é adsorvido sobre a membrana sendo seguidamente absorvido (dissolvido) na superfície da membrana devido a interações soluto-membrana (Figura 4.4.a). Estas interações preferenciais soluto-membrana, significam que o poder solvente do material membrana em relação ao soluto é superior a quaisquer interações solvente-membrana.
- (2ª) Em condições ideais, é atingido o equilíbrio termodinâmico quando o potencial químico do soluto à superfície da membrana for igual ao potencial químico do soluto na fase adjacente à membrana, do lado da alimentação. Esta sorção (dissolução) do soluto na superfície da membrana dá origem a um gradiente de concentração através da membrana, o que resulta num fluxo difusivo líquido (Figura 4.4 b).
- (3ª) Desorção do soluto na interface membrana-permeado (Figura 4.4.c) para a corrente de permeado, na qual a pressão é muito mais baixa.

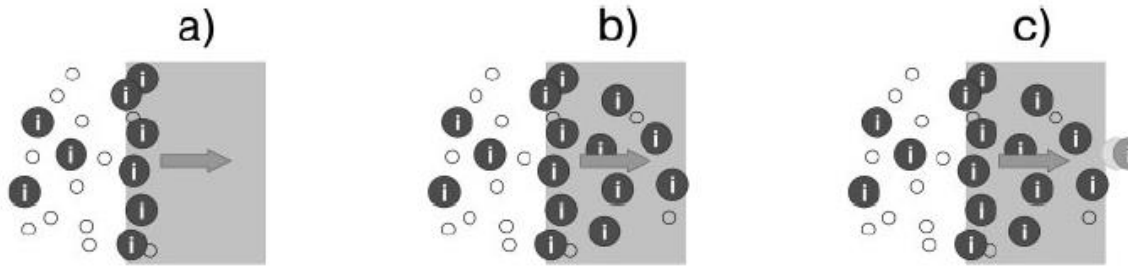


Figura 4.4: Representação esquemática do modelo da solução-difusão (Schafer & Crespo, 2005)

A separação entre os vários componentes ocorre não só devido às suas diferentes solubilidades na membrana como também às diferentes velocidades de difusão através da mesma (Wijmans & Baker, 1995).

Uma vez que o fluxo através da membrana ocorre principalmente devido a um gradiente de concentração, este fluxo difusivo J_i pode ser escrito como (Wijmans & Baker, 1995):

$$J_i = - \frac{RTL_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (20)$$

em que: R é a constante universal dos gases perfeitos; T , a temperatura absoluta; L_i é o coeficiente de proporcionalidade; c_i , a concentração do componente i que se difunde e dc_i/dx , o gradiente de concentração

Esta equação tem a mesma forma da 1ª lei de Fick, onde o termo RTL_i/c_i tem o significado de um coeficiente de difusão D_i , podendo escrever-se:

$$J_i = - D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (21)$$

Integrando a equação (20) através da espessura da membrana, L , obtém-se (Wijmans & Baker, 1995):

$$J_i = \frac{D_i (c_{i(o(m))} - c_{i(l(m))})}{L} \quad (22)$$

onde: $c_{i0(m)}$ é a concentração do componente i na interface alimentação-membrana; $c_{iL(m)}$ é a concentração do soluto i na interface membrana-permeado e L a espessura da membrana.

O modelo da solução-difusão é o mais usado para a descrição do transporte de massa em membranas não porosas (densas), como as de osmose inversa, diálise, separação gasosa e pervaporação.

No processo de OI é aplicada uma força hidrostática superior à pressão osmótica do lado da alimentação, a qual é em geral constituída por uma solução salina ou por uma solução contendo solutos orgânicos de baixa massa molar. A pressão aplicada do lado da interface alimentação-membrana origina apenas uma diferença na atividade do solvente, se a membrana de osmose for apenas difusiva (membrana de difusão perfeita) ou apenas um gradiente de pressão se a membrana for mais aberta. Qualquer dos casos dá origem dá origem a um fluxo de solvente no sentido inverso ao do processo de osmose, ou seja, da alimentação para o permeado.

Consideremos uma solução constituída por água, i, e um sal, j, a qual é submetida a um processo de osmose inversa. Conforme referido na descrição do modelo de solução-difusão, os potenciais químicos de cada um dos lados das interfaces são iguais e a pressão na alimentação é idêntica à pressão através da membrana. Com base na igualdade dos potenciais químicos na interface alimentação-membrana e na definição de potencial químico pode escrever-se:

$$c_{i0(m)} = \frac{\gamma_{i0}}{\gamma_{i0(m)}} \cdot c_{i0} = K_i \cdot c_{i0} \quad (23)$$

A razão entre os coeficientes de atividade designa-se por coeficiente de sorção, K_i .

No lado da interface membrana-permeado existe uma diferença de pressão desde p_0 até p_L , na corrente de permeado, pelo que, incluindo o efeito desta variação de pressão na expressão do potencial químico, se obtém:

$$c_{iL(m)} = K_i \cdot c_{iL} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_L)}{RT}\right) \quad (24)$$

Substituindo as duas expressões da concentração nas interfaces na equação da lei de Fick (equação 22), o fluxo J_i é dado por:

$$J_i = \frac{D_i K_i}{L} \left[c_{i0} - c_{iL} \exp\left(\frac{-v_i(p_0 - p_L)}{RT}\right) \right] \quad (25)$$

Esta equação mostra que o fluxo de qualquer dos componentes através de uma membrana de osmose inversa depende quer da diferença de pressões, quer da diferença de concentrações através da membrana. O produto $D_i K_i$ designa-se por permeabilidade do componente i .

Partindo da equação (25) pode obter-se uma expressão simplificada para o fluxo de água pura, para pressões hidrostáticas superiores a $\Delta\pi$ (diferença de pressão osmótica):

$$J_i = \frac{D_i K_i c_{i0}}{L} \left[1 - \exp\left(\frac{-v_i(\Delta P - \Delta\pi)}{RT}\right) \right] \quad (26)$$

e ainda, considerando que o termo exponencial $(-v_i(p_0 - p_L)/RT)$ é praticamente desprezável nas condições normais de operação (por exemplo $\Delta P = 100$ atm e $\Delta\pi = 10$ atm), o fluxo de água pura através da membrana pode vir razoavelmente expresso pela equação:

$$J_i = \frac{D_i K_i c_{i0} v_i (\Delta P - \Delta\pi)}{LRT} \quad (27)$$

a qual pode ser escrita de uma forma simplificada:

$$J_i = A (\Delta P - \Delta\pi) \quad (28)$$

onde a constante A , é a permeabilidade hidráulica da membrana à água ou coeficiente de permeabilidade da água, sendo igual ao termo $D_i K_i c_{i0} v_{i0}/LRT$.

A equação (28) permite constatar que o fluxo de água através de uma membrana de osmose inversa, ou de nanofiltração, é diretamente proporcional à pressão efetiva ($\Delta P - \Delta \pi$).

Dado que as membranas de OI em geral não são completamente semipermeáveis, pode deduzir-se também uma equação para o fluxo de soluto, J_j , através da membrana a partir de uma equação equivalente à equação (25):

$$J_j = \frac{D_j K_j}{L} \left[c_{j0} - c_{jL} \exp \left(\frac{-v_j (p_0 - p_L)}{RT} \right) \right] \quad (29)$$

Desprezando o termo exponencial por ser pequeno, a equação (29), pode escrever-se como:

$$J_j = \frac{D_j K_j}{L} (c_{j0} - c_{jL}) = B (c_{j0} - c_{jL}) \quad (30)$$

onde: $B = D_j K_j / L$, se designa por coeficiente de permeabilidade do sal.

Esta equação estabelece que o fluxo de soluto (sal) é proporcional à diferença de concentrações em ambos os lados da membrana, enquanto o fluxo de solvente é proporcional à pressão aplicada ou à pressão efetiva.

4.2 Comparação entre os Vários Processos Membranares

Os processos de separação com membranas controlados pela pressão que têm estado a ser estudados podem agrupar-se em: processos de baixa pressão (MF e UF) e processos de pressão elevada (NF e OI). Embora esta classificação não seja muito nítida, dentro de cada grupo há mais afinidades.

4.2.1 Microfiltração e Ultrafiltração

A microfiltração e a ultrafiltração são considerados processos de baixa pressão, dado que a pressão máxima que é em geral utilizada nestes processos é de 10 bar (em ultrafiltração), conforme se pode observar na Tabela 4.1.

Em ambos os processos são utilizadas membranas porosas, pelo que o mecanismo principal de separação é o mesmo (exclusão molecular), ou seja, a rejeição é determinada pelo tamanho e forma dos solutos em relação ao tamanho de poro. Uma vez que o diâmetro médio de poro das membranas de MF é superior ao das membranas de UF, possuindo estas uma espessura da camada ativa muito menor (em geral inferior a 1 μm) e mais densa (poros mais pequenos e menor porosidade superficial) (Tabela 4), o tamanho das espécies que se podem separar é bastante diferente. A MF é adequada para reter espécies em suspensão ou em emulsão, enquanto o processo de UF é tipicamente usado para separar moléculas mais pequenas, como macromoléculas (proteínas e polissacáridos), cujas dimensões podem variar entre 2 e 10 nm (massas molares aproximadamente entre 10^4 e 10^6 Da) e substâncias coloidais (dimensões entre 100 a 1000 nm) (Mulder, 1996).

Como consequência das membranas usadas em microfiltração possuem poros de maiores dimensões, apresentam fluxos convectivos mais elevados. Este facto contribui para que, em microfiltração, os fenómenos da polarização de concentração e colmatção sejam mais acentuados do que em ultrafiltração, de tal forma que os fluxos de permeação chegam a ser apenas de 1% do fluxo de água pura (Cheryan, 1998). Nestas situações, a utilização das equações de Hagen-Poiseuille ou de Kozeny-Carman para estimar os fluxos não são realísticas, pelo que outros modelos que entram em conta com aqueles fenómenos serão mais precisos.

Quer em microfiltração ou em ultrafiltração podem ser usados materiais poliméricos ou inorgânicos para o fabrico de membranas. No entanto, em microfiltração, os materiais inorgânicos são preferidos dado que com estes materiais é mais fácil controlar o tamanho de poro e, portanto, obter uma menor distribuição de tamanhos, melhorando a seletividade do processo. Alguns dos materiais cerâmicos mais frequentemente usados no fabrico de membranas de MF são a alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2) e carboneto de silício (SiC) (Mulder, 1996; Cheryan, 1998).

4.2.2 Nanofiltração e Osmose Inversa

A nanofiltração e a osmose inversa são usadas para separar solutos de pequena massa molar, tais como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas como lactose, glucose e sacarose, de um solvente. Desta forma, as membranas de NF e OI são muito mais densas do que as membranas de MF e UF e, portanto, a sua resistência hidrodinâmica é muito mais elevada. Assim, é necessário aplicar pressões muito mais elevadas para forçar a mesma quantidade de solvente a permear através da membrana.

O abaixamento do fluxo de permeação de soluções contendo solutos orgânicos pequenos e/ou sais considera-se como sendo principalmente devido ao desenvolvimento de um gradiente de pressão osmótica através da membrana causado pela diferença de concentrações de soluto à superfície da membrana e no permeado, o qual provoca uma diminuição da pressão efetiva. Além disso, a acumulação de sais junto à membrana contribui para o aumento da polarização de concentração e, portanto, para o decréscimo da produtividade. Embora a colmatção possa também ocorrer, é na MF e na UF que este fenómeno é mais intenso devido simultaneamente ao facto de serem usadas membranas porosas e às características da alimentação.

O facto das membranas de nanofiltração apresentarem uma estrutura mais aberta implica que apresentem rejeições muito diferentes da OI em relação a vários solutos. Assim, por exemplo, a sua capacidade para reterem iões monovalentes (Na^+ e o Cl^-) é muito menor ($> 98\%$ em OI e $> 40\%$ em NF), enquanto a rejeição de iões bivalentes, como por exemplo Ca^{2+} e Mg^{2+} permanece elevada ($>99\%$ em OI e $>90\%$ em NF) em ambos os processos. A rejeição de micropoluentes ou microsolutos, tais como herbicidas, insecticidas, pesticidas ou outros compostos de baixo peso molecular como açúcares e tintas é elevada para ambos, embora seja superior para a OI (Mulder, 1996). Desta forma, a aplicação de um ou outro destes processos é diferente. Assim, por exemplo, no caso do objectivo da operação ser a dessalinização de soluções, onde a concentração de cloreto de sódio é muito elevada e predominante, é evidente que o melhor processo é a osmose inversa. Por outro lado, em amostras onde a concentração de cloreto de sódio é muito inferior e estão presentes iões bivalentes e outros microsolutos de massas molares superiores a cerca de 500 Da, a nanofiltração é o processo preferido. Além disso, uma vez que os fluxos de permeação à água são mais elevados em nanofiltração, o custo de capital é também menor neste processo (Mulder, 1996).

5. Aplicações dos Processos de Separação com Membranas na Indústria Alimentar

Nesta seção são apresentadas algumas aplicações dos processos de separação com membranas implantadas na indústria alimentar e/ou ainda a desenvolverem-se em instalações piloto.

5.1 Laticínios

O setor dos laticínios foi o primeiro setor da indústria alimentar no qual surgiram as primeiras aplicações, no final dos anos sessenta, do século passado. Um pequeno resumo das principais aplicações é apresentada seguidamente.

Remoção de bactérias e esporos do leite, soro e salmouras do queijo

A remoção de bactérias e esporos do leite por MF tem como objetivo aumentar o seu tempo de vida, tendo surgido como uma alternativa ao processo de ultrapasteurização. Uma vez que este processo não envolve a utilização de temperaturas elevadas, as características físico-químicas e organoléticas do leite não são alteradas. Além disso, a utilização da microfiltração, como alternativa à ultrapasteurização, permite a produção de outros derivados do leite, como por exemplo o queijo.

A utilização de leite microfiltrado para a produção de queijo melhora a sua qualidade devido à remoção dos esporos, evitando a necessidade de aditivos (por exemplo, nitratos).

Na produção de concentrados proteicos de soro (CPS) e isolados proteicos (IPS), a utilização da MF permite obter produtos de melhor qualidade, preservando as propriedades funcionais das proteínas do soro.

A utilização da MF para a sanitização das salmouras do queijo conduz a queijos de melhor qualidade, em relação aos obtidos pelos tradicionais processos térmicos ou por filtração com kieselguhr.

Padronização da proteína do leite, concentração e fracionamento

A padronização da proteína do leite por UF possibilita o aumento ou diminuição do teor de proteína do leite sem ser necessária a adição de leite em pó ou de concentrados de caseína ou de proteínas de soro.

Na concentração do leite, o processo de evaporação pode ser substituído por OI. O leite concentrado por osmose inversa é potencialmente utilizado para a produção de gelados, uma vez que este processo permite a retenção total dos sólidos, removendo cerca de 70% de água.

A MF e/ou a UF podem também ser usadas para a produção de concentrados de leite (MPC= milk protein concentrates), os quais contêm cerca de 50-58% de proteína. Estes concentrados são usados como aditivos alimentares, uma vez que as proteínas mantêm as suas propriedades funcionais.

A aplicação mais promissora da MF na indústria dos laticínios é no fracionamento da proteína do leite. A separação por MF entre a caseína micelar e as proteínas do soro, utilizando membranas cerâmicas com tamanho médio de poro de 0,2 μm , a pressão transmembrana uniforme, permite a obtenção dum retentado com uma concentração elevada de fosfocaseinato de cálcio, o qual pode ser usado para a produção de queijo. Além disso, o permeado pode ser posteriormente processado por UF para a obtenção de CPS's de elevada qualidade (Lipnizki, 2010).

Concentração e fracionamento das proteínas do soro

O uso da UF e OI para concentrar o soro foi uma das primeiras aplicações das tecnologias de membranas na indústria de laticínios. Através de UF, seguida de diafiltração é possível obter CPS's com concentrações de proteína entre 35-85% e, se a MF for utilizada como pré-tratamento para a remoção de bactérias e matéria gorda, é possível a obtenção de IPS's com 90% de proteínas. As excelentes propriedades funcionais das proteínas do soro permitem a sua utilização em vários derivados de laticínios, assim como em produtos de confeitaria, alimentos altamente nutritivos, bebidas e carnes processadas.

A produção de bebidas fermentadas com grãos de kefir a partir de concentrados da UF do soro ou da OI, a partir dos permeados da ultrafiltração do soro, permitiu obter bebidas com características físico-químicas, microbiológicas e propriedades sensoriais bastante

promissórias, constituindo assim uma mais valia para a valorização deste subproduto (Pereira *et al*, 2015).

Desmineralização do soro

A NF é o processo mais usado para concentrar e, simultaneamente, desmineralizar o soro, constituindo assim uma alternativa interessante aos processos de troca iónica e eletrodialise. De facto, durante a NF, grande parte dos iões monovalentes, ácidos orgânicos e alguma lactose permeiam as membranas, efetuando uma desmineralização parcial. Para um fator de concentração entre 3,5 – 4 é possível um nível de desmineralização de cerca de 35% (Lipnizki, 2010). Por outro lado, como grande parte do soro do queijo é salgado, a NF permite reduzir o seu teor de sal e, portanto aumentar as possibilidades da sua utilização.

Fabrico de queijo

A UF do leite é atualmente muito usada para a produção de queijos quark e creme. As principais vantagens de utilizar leite concentrado por UF para o fabrico de queijo são:

- o aumento da produção de queijo devido ao seu maior conteúdo em sólidos;
- diminuição dos custos de produção, em termos de energia e equipamento;
- redução das necessidades em enzimas e culturas iniciais (starters), uma vez que o leite concentrado por UF tem uma boa capacidade para a coagulação enzimática;
- diminuição dos custos do processamento das águas residuais da indústria;
- melhoria da qualidade e valor nutricional devido à incorporação das proteínas do soro.

5.2 Produtos Alimentares Fermentados

A primeira aplicação dos processos de separação com membranas na indústria dos fermentados foi a desalcoolização da cerveja por OI nos anos 80, do século passado. Nas ultimas décadas, a aplicação destes processos tem vindo a expandir-se na clarificação de vinhos, cerveja e vinagre.

Fabrico de cerveja

Na indústria do fabrico de cerveja, a MF é incorporada à saída dos tanques de fermentação, a fim de recuperar a cerveja e concentrar a levedura dos sedimentados. A MF é também usada para a clarificação da cerveja, após a fermentação e maturação,

substituindo vantajosamente a filtração com kieselguhr, a qual para além de necessitar do manuseamento e armazenamento do pó, conduz a volumes elevados de efluentes.

A OI é usada para a redução do teor de álcool entre 8-10 vezes, mantendo o flavor natural da cerveja (Lipnizki, 2010).

Produção de vinho

Na produção de vinho, a OI pode ser usada para aumentar o teor de açúcares do vinho sem quaisquer aditivos, conseguindo-se um enriquecimento em taninos e componentes organoléticos, através de uma redução do teor de água entre 5 a 20%.

Após a fermentação, a utilização de MF/UF para clarificação pode substituir vantajosamente as tradicionais etapas de centrifugação e filtração com kieselguhr.

A diafiltração por OI pode ser usada no rejuvenescimento de vinho velho, processo designado por ``lifting``. Este processo permite a remoção dos componentes negativos do aroma com o permeado e não altera a estrutura e composição do vinho, podendo apenas ocorrer uma pequena redução do seu teor alcoólico.

Tal como na cerveja, também a crescente procura de vinhos com teores de álcool mais baixos, para além das imposições legais da legislação europeia, tem conduzido à utilização da OI para este efeito.

Vinagre

A clarificação do vinagre por UF, após a etapa da fermentação, pode substituir os processos tradicionais de filtração/sedimentação, diminuindo assim o tempo de armazenamento necessário. No entanto, a clarificação do vinagre por UF, uma vez que é mais rápida, não permite o desenvolvimento do aroma, o qual só se consegue obter após períodos longos de armazenamento (3 a 6 meses).

5.3 Produtos alimentares não fermentados

Sumo de fruta

A clarificação de sumo de fruta por UF substitui vantajosamente o processo tradicional de afinamento e filtração, quer dum ponto de vista económico ou de qualidade. A utilização de um separador de velocidade elevada combinado com módulos enrolados em espiral permite otimizar o processo de clarificação (Lipnizki, 2010).

A produção de sumo de fruta concentrado usando uma combinação de OI, para pré-concentrar até 20-25 Brix, seguido de evaporação até acima de 75 Brix, permite uma economia de energia entre 60-75%, comparativamente ao processo direto de evaporação. Além disso, tem a vantagem do permeado da OI poder ser reciclado como água de processo.

5.4 Processos emergentes

Para além das aplicações referidas, as quais foram desenvolvidas devido a fatores económicos e ambientais, também a inclusão de processos com membranas na produção de alimentos funcionais poderá ter um papel muito importante no mercado destes produtos. Alguns processos emergentes na indústria alimentar são, por exemplo, a pervaporação, a eletrodialise e os contactores com membranas/destilação osmótica.

A pervaporação envolve uma mudança de estado líquido/gasoso através de uma membrana não porosa, a qual é causada por uma diferença de atividade de um componente entre as correntes de alimentação e permeado. Vários investigadores têm estudado a potencialidade deste processo para as seguintes aplicações:

- remoção de álcool do vinho, como alternativa ao processo de osmose inversa (Lee, 1991);
- recuperação de aromas a partir de várias matérias primas (sumos de fruta, cerveja, extratos de plantas (Lipnizki, 2010);
- remoção de componentes do aroma durante a fermentação do vinho (Shafer *et al.*, 1999).

A eletrodialise é utilizada para a separação de espécies com carga elétrica sendo a força motriz um gradiente de potencial elétrico. Através deste processo é possível concentrar iões em soluções aquosas, uma vez que a eletrodialise permite separar as espécies com carga das espécies neutras. Na indústria alimentar alguns exemplos de aplicação deste processo são:

- estabilização tartárica de vinhos através da remoção de iões cálcio e potássio (alternativa ao processo de filtração com terras de diatomáceas), processo considerado de ``Boas Práticas``, pelo International Wine Office;
- recuperação de ácido láctico a partir de fermentados, para aumentar a produtividade (aplicação comercial);

- desmineralização do soro, após concentração por NF.

Os contactores de membranas envolvem o contacto entre duas fases que podem ser gás/líquido, líquido/gás ou líquido/líquido, separadas por uma membrana microporosa, sendo a força motriz destes processos uma diferença de concentrações e/ou pressões entre os compartimentos da alimentação e do permeado. A transferência de massa é baseada em coeficientes de distribuição. Algumas exemplos de aplicação destes processos na indústria alimentar são:

- carbonatação de bebidas não alcoólicas sem bolhas;
- remoção de dióxido de carbono, seguida de nitrogenação;
- remoção de álcool por destilação osmótica;
- concentração de sumos de fruta por destilação osmótica até concentrações superiores a 60 Brix.

Estes processos embora ainda não tenham atualmente uma expansão industrial similar à dos processos de MF, UF, NF e OI, estão a desenvolver-se cada vez mais, devido às suas enormes potencialidades.

Para além das aplicações referidas na indústria alimentar, os processos de separação com membranas estão a ter um papel cada vez mais importante no tratamento de águas, produção de água potável, produção de água de qualidade adequada para a indústria farmacêutica, utilização na produção de energia (células de combustível), na indústria farmacêutica, em medicina (hemodiálise).

Bibliografia

Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and microfiltration handbook, 2nd edition. CRC Press, United States of America

Duscher, S. (2014). Ceramic membranes for the filtration of liquids: an actual overview. Highlights 2013, ed. N° 14, 13-21.

Kislik, V. S. (2010). Introduction, general description, definitions, and classification. Overview. In: Liquid membranes – Principles & Applications in chemical separations & wastewater treatment, chapter 1, 1-15. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Lipnizki, F. (2010). Membranes for food applications, *In: Membrane Technology*, Volume 3. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Marella C., Muthukumarappan K., Metzger L. E. (2013). Application of Membrane Separation Technology for Developing Novel Dairy Food Ingredients, *J Food Process Technol.*, 4-9.

Mulder, M. (1996). Basic principles of membrane technology, 2nd edition. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Pereira, C., Henriques, M., Gomes, D., Gomez-Zavaglia, A., de Antoni, G. (2015). Novel-Functional Whey-based Drinks with Great Potential in Dairy Industry. *Food Technol. Biotechnol.* 53 (3) 307–314.

Shafer, T., Crespo, J. (2005). Vapor permeation and pervaporation, *In: Green Separation Processes*. Editado por C. A. M. Afonso e J. G. Crespo. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 271-289.

Schafer, T., Bengtson, G., Pingel, H., Boddeker, K.W., and Crespo, J.P.S.G. (1999) Recovery of aroma compounds from wine-must fermentation by organophilic pervaporation. *Biotechn. Bioeng.*, 62, 412.

Seader, J. D., Henley, E. J. (1998). Separation Process Principles. John Wiley & Sons, Inc., USA.

Vankelecom, I. F. J., Gevers, L. E. M. (2005). Membrane processes, *In: Green Separation Processes*. Editado por C. A. M. Afonso e J. G. Crespo. Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 251-270.

Wijamns, J. G., Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107, 1-21.

ANEXO I

Planeamento Temporal da Lição

Tópicos	Duração da exposição (60 min)
Apresentação e enquadramento pedagógico	10
Desenvolvimento do tema	
Introdução	5
Processos de separação com membranas	20
Transporte através de membranas	10
Aplicações na indústria alimentar	15

ANEXO II

FICHA DE TRABALHO

Questões propostas

1. Compare os processos de separação com membranas com a filtração frontal.
2. Quais os principais benefícios da introdução dos processos de separação com membranas na indústria alimentar?
3. Indique os principais fatores que afetam negativamente o desempenho dos processos com membranas.
4. Ordene os seguintes processos com membranas por ordem crescente do tamanho de soluto que podem separar: microfiltração, osmose inversa, ultrafiltração e nanofiltração.
5. Identifique os processos com membranas mais adequados para as aplicações seguintes:
 - (i) Redução do teor de álcool da cerveja;
 - (ii) Clarificação de um sumo;
 - (iii) Dessalinização de soro;
 - (iv) Concentração de proteínas do leite;
 - (v) Esterilização a frio.
6. O soro é um subproduto da produção de queijo que contém cerca de 6% de sólidos dissolvidos totais constituídos por três frações principais: lactose, proteínas e sais. Combine vários processos com membranas que possam ser usados para a separação destes três componentes principais.